

# **Elektronische Theorie für Rumpfniveaushiftungen an Festkörpersuperflächen und in Adsorbaten**

**Inaugural-Dissertation**

zur

Erlangung der Doktorwürde  
des Fachbereichs Physik  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

**David Tománek**  
aus Prag

Berlin 1983



# **Elektronische Theorie für Rumpfniveaushiftungen an Festkörperoberflächen und in Adsorbaten**

**Inaugural-Dissertation**

zur

Erlangung der Doktorwürde  
des Fachbereichs Physik  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

**David Tománek**

aus Prag

Berlin 1983



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41546607\\_0007](https://archive.org/details/IA41546607_0007)

1. Referent: Prof. Dr. K.H. Bennemann  
2. Referent: Prof. Dr. A.M. Bradshaw  
Tag der mündlichen Prüfung: 19. September 1983



Ich danke Prof. K.H. Bennemann für seine Unterstützung und ständige Diskussionsbereitschaft, welche wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Zu Dank verpflichtet fühle ich mich auch Herrn Prof A.M. Bradshaw für sein ständiges Interesse an der Arbeit.

Die enge Beziehung der Arbeit zu neuen experimentellen Ergebnissen ist dank vielfachen Diskussionen mit Experimentalphysikern zustande gekommen. An dieser Stelle möchte ich insbesondere die anregenden Diskussionen mit Prof. Kaindl und Prof. W.D. Schneider von der Freien Universität und die fruchtbare Zusammenarbeit mit Prof. Grunze und Dr. P.A. Dowben vom Fritz-Haber Institut verdanken.

Nicht zuletzt möchte ich meinen Mitarbeitern Herrn Dipl. Phys. H.J. Brocksch und Dr. V. Kumar meine Anerkennung für die fruchtbare Zusammenarbeit ausdrücken. Herrn Dr. P. Schlottmann, Dr. S. Holloway und allen anderen Institutsangehörigen bin ich für ihre vielfache Unterstützung zu Dank verpflichtet.

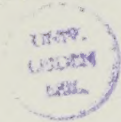
Diese Arbeit wurde teilweise durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Sonderforschungsbereich 6 unterstützt.



## Zusammenfassung

Mit Hilfe einer elektronischen Theorie werden Rumpfniveau-Verschiebungen an Oberflächen verschiedener Festkörper und in Adsorbaten ausgerechnet. An dichtgepackten, offenen, gestuften, rekonstruierten und adsorbatbedeckten Metalloberflächen wird mit Hilfe der Rumpfniveau-Verschiebungen die atomare Anordnung und die elektronische Konfiguration analysiert. An Legierungsoberflächen stehen die Rumpfniveau-Verschiebungen in enger Beziehung zum Segregationsverhalten und widerspiegeln dessen Änderungen bei einer Adsorbatbedeckung. In gemischt-valenten Systemen wird die Abhängigkeit der Rumpfniveau-Verschiebung von der Valenz untersucht. An Systemen, die als Funktion ihrer Zusammensetzung einen Metall - Isolator Übergang zeigen, werden Oberflächen-Rumpfniveauverschiebungen mit der Abschirmfähigkeit geladener Verunreinigungen in Beziehung gebracht. In Adsorbaten an Metalloberflächen, insbesondere bei Zersetzungsprodukten katalytischer Reaktionen, charakterisiert die Rumpfniveau-Bindungsenergie die Art des Adsorbats, seine elektronische Struktur und die Wechselwirkung mit der Substratoberfläche.

In den meisten Systemen zeigt sich, dass die Rumpfniveau-Verschiebungen direkte Informationen über verschiedene thermodynamische Größen enthalten. Dies wird bestätigt durch eine im allgemeinen sehr gute Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Rumpfniveau-Verschiebungen in einer Vielzahl interessanter Systeme. Die breite Reihe möglicher Anwendungen macht die Rumpfniveau-Spektroskopie zu einem effizienten Werkzeug, um die atomare und elektronische Struktur an Metall-, Legierungs-, Halbleiter-Oberflächen und in Adsorbaten zu untersuchen.





## Lebenslauf

- 10.7.1954      geboren in Prag / Tschechoslowakei
- 1960 - 1968      Grundschule in Prag
- 1968 - 1969      Bezirksschule in Rheinfelden / Schweiz
- 1969 - 1974      Mathematisch - Naturwissenschaftliches  
Gymnasium in Basel
- 1974 - 1979      Physikstudium an der Universität Basel
- 1979              Diplomprüfung in der Theoretischen Physik.  
Diplomarbeit zum Thema Dynamik in metallischen  
Gläsern unter Anleitung von Prof. H. Beck.
- 1979 -            wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut  
für Theorie der kondensierten Materie der  
Freien Universität Berlin. Wissenschaftliche  
Arbeiten auf dem Gebiet der Rumpfniveau-  
Verschiebungen, der Oberflächen-Segregation  
in Legierungen, kleiner Metallpartikel, der  
Katalyse und der Oberflächen-Rekonstruktion.



---

## INHALISVERZEICHNIS

---

|                                                                                      | Seite |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1. <u>Einleitung</u>                                                                 | 3     |
| 2. <u>Theorie für die Rumpfniveau-Photoemission</u>                                  | 7     |
| 2.1. Bestimmung der Rumpfniveau-Verschiebungen                                       | 7     |
| 2.1.1. Definition und Ursachen der Rumpfniveau-Verschiebungen                        | 7     |
| 2.1.2. Berechnung der Rumpfniveau-Verschiebungen mit der "equivalent cores" Näherung | 9     |
| 2.1.3. Interpretation von Rumpfniveau-Verschiebungen mittels Born-Haber Zyklen       | 10    |
| 2.1.4. Elektronische Theorie für Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebungen              | 13    |
| 2.1.5. Bestimmung der Rumpfniveau-Verschiebungen in verschiedenen Systemen           | 17    |
| 2.1.5.1. reine Metall-Oberflächen                                                    | 17    |
| 2.1.5.2. Oberflächen von Metall-Legierungen                                          | 20    |
| 2.1.5.3. Oberflächen von Halbleitern                                                 | 22    |
| 2.1.5.4. Adsorbate an Metall-Oberflächen                                             | 23    |
| 2.2. Bestimmung der Linien-Intensitäten                                              | 25    |
| 3. <u>Berechnung der Rumpfniveau-Verschiebungen</u>                                  | 27    |
| 3.1. Oberflächen reiner Metalle                                                      | 27    |
| 3.1.1. flache, gestufte und offene Oberflächen                                       | 27    |
| 3.1.2. rekonstruierte Oberflächen                                                    | 31    |
| 3.1.3. Adsorbat-bedeckte Oberflächen                                                 | 37    |
| 3.1.4. Oberflächen gemischt-valenter Metalle                                         | 37    |
| 3.2. Oberflächen von Metall-Legierungen                                              | 39    |

|                                                                                    | Seite  |
|------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 3.3. Oberflächen gemischt-valenter Halbleiter<br>und Isolatoren                    | 42     |
| 3.3.1. Oberflächen von $\text{ImTe}$ und $\text{Im}_x\text{Se}$                    | 42     |
| 3.3.2. Oberflächen von $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$                         | 45     |
| 3.4. Adsorbate                                                                     | 49     |
| 3.4.1. N - Verbindungen auf W(110)                                                 | 49     |
| 3.4.2. CO auf verschiedenen Übergangsmetallen                                      | 51     |
| 3.4.3. Halogene                                                                    | 55     |
| <br>4. <u>Diskussion</u>                                                           | <br>59 |
| <br>5. <u>Anhänge</u>                                                              | <br>68 |
| Anhang A: Abschirmprozesse im Endzustand                                           | 68     |
| Anhang B: Berechnung der Kohäsivenergie in Metallen                                | 70     |
| Anhang C: Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit<br>beim Photoemissionsprozess | 73     |
| Anhang D: Übersicht über die experimentellen Methoden                              | 76     |
| Anhang E: Auswertung und Zuverlässigkeit der<br>experimentellen Daten              | 79     |
| <br>6. <u>Literaturverzeichnis</u>                                                 | <br>82 |

---

## 1. EINLEITUNG

---

In den letzten Jahrzehnten hat sich die Oberflächenphysik zu einem der am intensivsten erforschten Teilgebiete der Festkörperphysik entwickelt. Dem grossen Interesse liegt das Bestreben zugrunde, komplexe Vorgänge wie z.B. die heterogene Katalyse und die Korrosion besser zu verstehen. Es ist bekannt, dass die Korrosion bevorzugt an Korngrenzen und an Fehlstellen einsetzt. Die katalytische Aktivität hängt stark von der Geometrie und elektronischen Struktur des Adsorbats und der Fehlstellendichte und der chemischen Zusammensetzung des Substrats ab /1/. Eine gleich wichtige Rolle spielt die atomare Anordnung und die elektronische Struktur (z.B. Valenz, etc.) an reinen Oberflächen bei der Bildung von Grenzflächen /2/ und sie beeinflusst wesentlich die Dissoziationsbarriere bei der Wasserstoffspeicherung /3/. Zum mikroskopischen Verständnis solcher Prozesse ist die genaue Kenntnis der atomaren und der elektronischen Konfiguration an solchen Oberflächen unerlässlich. Aus diesem Grunde sucht man ständig nach neuen Methoden, welche zuverlässige Informationen über die atomare und elektronische Oberflächenstruktur liefern.

Kürzlich durchgeführte Experimente haben gezeigt, dass Rumpfniveau- Linien an Festkörperoberflächen bezüglich dem Volumenwert verschoben sind /4-10/. Ähnliche Effekte wurden auch in adsorbierten Molekülen beobachtet /11/. Solche Rumpfniveau-Verschiebungen treten erwartungsgemäss an Oberflächen auf wegen Unterschieden in der elektronischen Konfiguration, der chemischen Umgebung und der Endzustandsabschirmung. Es ist das Ziel dieser Arbeit, solche Rumpfniveau-Verschiebungen an verschiedenen Oberflächen zu berechnen und aus beobachteten Rumpfniveau-Spektren auf die atomare Anordnung und die elektronische Struktur an Oberflächen zu schliessen.

Es liegen experimentelle Daten vor für die Rumpfniveau-Verschiebungen an verschiedenen niedrigindizierten Übergangsmetalloberflächen /4,5,6/, wobei ein Vorzeichenwechsel der Verschiebung entlang der Übergangsmetallreihen beobachtet wurde /6/. An gestuften Oberflächen ergibt sich ein komplexes Spektrum mit zwei Oberflächenpeaks /7/, vgl. Abb. 1.1. Weitere Messungen liegen vor für die (5x1) rekonstruierte bzw. die metastabile unrekonstruierte Ir(100) Oberfläche /8/ und für die 0 - bedeckte bzw. unbedeckte W(111) Oberfläche /6/, vgl. Abb. 1.2. Es zeigt sich, dass in all diesen Fällen die Rumpfniveau-Verschiebungen empfindlich von der atomaren Anordnung an Oberflächen (Fehlstellendichte etc.) abhängen.

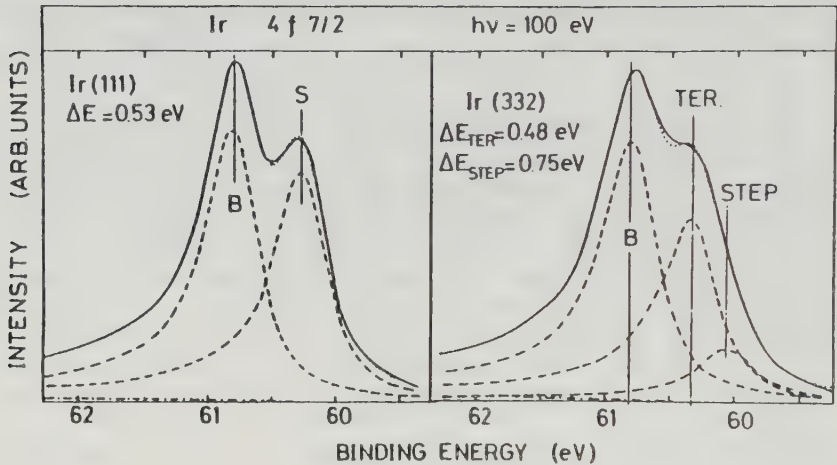


Abb. 1.1

Beobachtete 4f $_{7/2}$  Spektren an der dichtgepackten Ir(111) und der gestuften Ir(332) Oberfläche /7/. Deutlich erkennbar ist die Aufspaltung des Rumpfniveaus in einen Volumen- (B) und einen Oberflächenpeak (S) auf Ir(111). Im Gegensatz dazu kann die Rumpfniveau- Linie an Ir(332) als eine Faltung eines Volumen- und zweier Oberflächenpeaks gedeutet werden.

Die Rumpfniveau- Bindungsenergien wurden weiter auch in Adsorbaten beobachtet und zur Identifikation von Zwischenzuständen chemischer Zersetzungsreaktionen an Metalloberflächen angewandt /11/. Rumpfniveau- Verschiebungen wurden schliesslich an Oberflächen von Halbleitern /9/ und gemischtvalenten Substanzen /10/ gemessen, wo sich eine starke Abhängigkeit von der Oberflächenvalenz und der Leitfähigkeit ergab.

Diese neuen experimentellen Resultate sind bisher noch nicht theoretisch interpretiert worden. Zur Deutung dieser Daten ist eine elektronische Theorie notwendig, welche die Rumpfniveau- Verschiebungen bei Änderungen der lokalen chemischen Umgebung, der elektronischen Konfiguration und der Endzustandsabschirmung quantitativ beschreibt.

In dieser Arbeit soll eine solche elektronische Theorie vorgestellt werden. Die Rumpfniveau- Verschiebungen werden hier auf Differenzen der totalen Energie des Systems im Anfangs- und im Endzustand zurückgeführt. Die im Fall vollständiger Endzustandsabschirmung vorliegende elektronische Rumpfniveau- Verschiebung wird im LCAO Formalismus berechnet. Die Änderungen

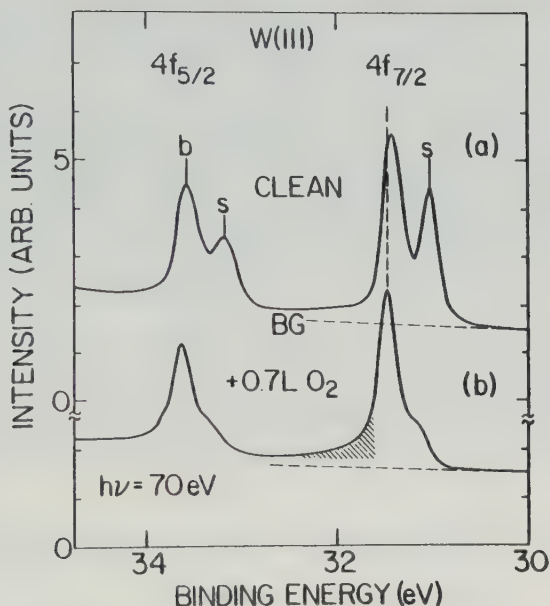


Abb. 1.2

Photoemissions- Spektrum der W4f Rumpfniveaus an der W(111) Oberfläche /6/. Der Oberflächenpeak erfährt eine zusätzliche Verschiebung bei einer Oberflächenbelegung mit Sauerstoff.

der chemischen Umgebung gehen dort durch die elektronische Zustandsdichte ein, während Änderungen der elektronischen Konfiguration durch zusätzliche Coulombterme berücksichtigt werden. Ist die Endzustandsabschirmung unvollständig (etwa an Halbleiteroberflächen), so wird die Endzustandsladung unter Berücksichtigung der dielektrischen Polarisation des Mediums bestimmt. Der zusätzlich auftretende Madelungbeitrag zur Rumpfniveau- Verschiebung wird unter Annahme eines starren Gitters von Punktladungen bestimmt. Diese Madelung- Verschiebung wird stark beeinflusst durch Änderungen in der Endzustandsabschirmung.

Es wird gezeigt, dass sich Rumpfniveau- Verschiebungen in vielen Fällen auf thermodynamische Größen (z.B. Oberflächenenergie und Segregationswärme an Metalloberflächen, Adsorptionsenergie bei Adsorbaten) zurückführen lassen. Um in Spezialfällen (etwa an der Pt(110)-(1x2) rekonstruierten Oberfläche) die Rumpfniveau- Spektren optimal auszuwerten, wird

auch die Bedeutung der Linienintensität an Oberflächen diskutiert.

Mit Hilfe dieser Theorie werden Rumpfniveau- Verschiebungen berechnet und anhand von experimentellen Daten die atomare und elektronische Struktur an Festkörperoberflächen bestimmt. Es wird gezeigt, dass im Falle vollständiger Endzustandsabschirmung die Rumpfniveau- Verschiebungen ein direktes Mass für die Koordinationszahl und daher für die atomare Anordnung an flachen, gestuften, rekonstruierten, etc. Übergangsmetalloberflächen darstellen. An Legierungsoberflächen wird der Zusammenhang zwischen der Rumpfniveau- Verschiebung und der Segregationswärme untersucht. Bei gemischtvalenten Verbindungen werden beobachtete Rumpfniveau- Verschiebungen auf Oberflächen- Valenzübergänge und Abschirmung geladener Verunreinigungen zurückgeführt. Die Aussagekraft solcher Rückschlüsse wird jedoch im Falle unvollständiger (bzw. nicht genau bekannter) Endzustandsabschirmung stark vermindert. Schliesslich wird die Theorie auf den Fall adsorbierter Atome und Moleküle an Metalloberflächen angewandt. Dort hängt die Rumpfniveau- Bindungsenergie mit der Adsorptionsenergie zusammen und dient zur Charakterisierung des Adsorbats und dessen Adsorptionszustands.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt. Im 2. Kapitel wird die Theorie für die Rumpfniveau- Verschiebungen und -Intensitäten entwickelt. Im 3. Kapitel werden mit Hilfe dieser Theorie Rumpfniveau- Verschiebungen berechnet und mit Experimenten verglichen. Im 4. Kapitel werden die Resultate kritisch gewertet und die Grenzen der Theorie diskutiert. In den Anhängen werden spezielle Aspekte der Theorie besprochen und skizzenhaft die experimentellen Methoden und Methoden der Datenanalyse diskutiert.

## 2. THEORIE FÜR DIE RUMPFNIVEAU-PHOTOEMISSION

Rumpfniveau-Linien werden durch ihre Bindungsenergie, Intensität und Form charakterisiert. Die an vielen Oberflächen beobachteten Rumpfniveau-Verschiebungen lassen sich auf Änderungen in der lokalen Geometrie, der elektronischen Konfiguration und der Endzustandsabschirmung zurückführen. Die Linienintensität liefert - gleiches Matrixelement und gleiche Austrittstiefe vorausgesetzt - ein Indiz für die relative Häufigkeit der Streuzentren.

Die Analyse dieser Grössen liefert also wertvolle Information über die atomare und elektronische Struktur an Oberflächen. Um aus Rumpfniveau-Linien diese Information zu erhalten, wird in diesem Kapitel eine Theorie für die Berechnung von Rumpfniveau-Verschiebungen und -Intensitäten in Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit entwickelt.

### 2.1. Bestimmung von Rumpfniveau-Verschiebungen

#### 2.1.1. Definition und Ursachen der Rumpfniveau-Verschiebungen

Die Rumpfniveau-Verschiebung  $\Delta_c^f(Z)$  ist definiert als die Differenz der Rumpfniveau-Bindungsenergien  $E_B^f$  in zwei chemisch inäquivalenten Lagen des Atoms  $Z$ , d.h.

$$\Delta_c(Z) = E_B^f(c; Z/1) - E_B^f(c; Z/2). \quad (2.1)$$

Im Spezialfall einer Oberflächen- Rumpfniveauverschiebung  $\Delta_c^S$  ist die Differenz der Bindungsenergien zwischen Oberflächen- und Volumenatomen gemeint,

$$\Delta_c^S(Z) = E_B^f(c; Z/\text{Oberfläche}) - E_B^f(c; Z/\text{Volumen}). \quad (2.2)$$

Die Bindungsenergie des Rumpfniveaus  $c$   $E_B^f(c; Z)$  am Atom  $Z$  bezieht sich hier auf das Fermi-niveau  $E_F$ . Sie ist gegeben durch die Differenz der totalen Energie des Systems im End- (f) und im Anfangszustand (i),

$$E_B^f(c; Z) = E^f(\text{angeregtes Atom } Z^* \text{ mit einem Loch im } c\text{-Niveau, ein Elektron bei } E_F) - E^i(\text{Atom } Z \text{ im Grundzustand}). \quad (2.3)$$

Rumpfniveau-Bindungsenergien und ihre Verschiebungen können auch

auf das Vakuumniveau  $E_V$  bezogen werden. Dann gilt, in Analogie zu (2.3)

$$E_B^V(c;Z) = E^f \text{ (angeregtes Atom } Z^* \text{ mit einem Loch im c-Niveau, ein Elektron bei } E_f) \\ - E^i \text{ (Atom } Z \text{ im Grundzustand).} \quad (2.4)$$

Bei kondensierten Proben hängen  $E_B^V$  und  $E_B^F$  über die Austrittsarbeit  $\phi$  der Probe zusammen,

$$E_B^V = E_B^F + \phi. \quad (2.5)$$

Die Berechnung der Rumpfniveau- Bindungsenergien nach (2.3) und (2.4) setzt eine genaue Kenntnis der totalen Energie des Systems im Anfangs- und im Endzustand voraus. Bei der Berechnung von  $E^f$  müssen insbesondere die intra- und extraatomaren Relaxationen berücksichtigt werden, welche durch das c-Loch am  $Z^*$  Atom ausgelöst werden. In Rumpfstufen, welche bezüglich dem c-Niveau energetisch tiefer oder gleich tief liegen, treten Intra- und Innerschalen- Relaxationen auf. Die zusätzliche positive Ladung im Rumpf des  $Z^*$  Atoms bewirkt weiter eine Relaxation und eine Konfigurationsänderung (s.d. Umverteilung, etc.) in der Valenzschale. Die positive Ladung am  $Z^*$  Atom verursacht eine weitere Relaxation des Elektronengases in dessen Umgebung. In Metallen beobachtet man eine vollständige Abschirmung durch Ladungsübertrag, während sich bei Isolatoren nur eine dielektrische Polarisierung ergibt. Im weiteren wäre zu erwarten, dass eine geänderte elektronische Struktur im Endzustand zu atomaren Relaxationen Anlass gibt.

Die in (2.1) definierte Rumpfniveau- Verschiebung  $\Delta_c$  lässt sich im wesentlichen auf drei physikalische Ursachen zurückführen. Die Änderungen der elektronischen Konfiguration im  $Z$  bzw.  $Z^*$  Atom in zwei chemisch inäquivalenten Lagen 1 und 2 führen zu einer Konfigurationsverschiebung  $\Delta_{\text{config}}$ . Bei festgehaltener elektronischer Konfiguration und in Abwesenheit extraatomarer Relaxation äussert sich die Änderung des elektrostatischen Potentials zwischen 1 und 2 in einer chemischen Verschiebung  $\Delta_{\text{chem}}$ . Schliesslich gibt die Änderung der Elektronengas- Relaxation im Endzustand Anlass zu einer Relaxationsverschiebung  $\Delta_{\text{relax}}$ . Diese Deutung von  $\Delta_c$  wurde im Fall der Metallkondensation aus freien Atomen diskutiert /12/, ist aber auch im Fall von Oberflächen- Rumpfniveauverschiebungen anwendbar.

Um Rumpfniveau- Verschiebungen aus den Bindungsenergien  $E_B^F$  zu berechnen, muss mit Hilfe geeigneter Näherungen  $E^i$  und  $E^f$  in Gl. (2.3) bestimmt werden. Im Folgenden wird eine Theorie vorgestellt, welche die wesentlichen oben angeführten Prozesse berücksichtigt und quantitative Aussagen liefert.

### 2.1.2. Berechnung von Rumpfniveau-Verschiebungen mit der ----- "equivalent cores" Näherung -----

Bei der Berechnung der Rumpfniveau- Bindungsenergie  $E_f^R$  nach Gl. (2.3) tritt die Schwierigkeit auf, die Endzustandsenergie des Systems  $E_f^R$  vernünftig zu approximieren. Weil Oberflächen-Rumpfniveauverschiebungen typischerweise  $\lesssim 1$  eV betragen, muss man über das Koopmans' Theorem /13/ hinausgehen und bei der Berechnung von  $E_f^R$  alle Abschirm- und Relaxationsprozesse mit berücksichtigen.

Die Wirkung eines Rumpflochs auf die Valenzelektronen im  $Z^*$  Atom wird in der "equivalent cores" Näherung /14/ beschrieben. Unter der Annahme, dass der Atomrumpf bezüglich der Valenzelektronen als inert und punktförmig erscheint, wird hier der Rumpf des Atoms  $Z$  mit einem Elektronenloch als chemisch äquivalent zum vollständigen Rumpf des  $(Z+1)$  Elements angenommen. Der Endzustand eines freien rumpfionisierten  $Z^*$  Atoms wäre also ein  $(Z+1)^+$  Ion.

In Metallen wird das Valenzloch von den Leitungselektronen aufgefüllt und im Endzustand liegt effektiv ein  $(Z+1)$  Atom vor. Im allgemeinen erwartet man eine vollständige Abschirmung, falls bei der Photoemission ein ungefülltes Valenzorbital (z.B. bei Adsorbaten) unter das Fermi-niveau gesenkt wird und mit gefüllten Orbitalen der Nachbaratome überlappt. Während des Abschirmprozesses ist allgemein mit einer Änderung der elektronischen Konfiguration (s-p-d Umverteilung) zu rechnen. Bei Halbleitern und Isolatoren ist die Endzustandsabschirmung unvollständig und wird zum Teil durch dielektrische Polarisation bewerkstelligt (vgl. Anhang A). Eine atomare Relaxation braucht - wegen der relativ langsamen Phononenzeitskala - bei der Berechnung von  $E_f^R$  nicht berücksichtigt werden (Franck-Condon Prinzip).

Es ist klar, dass nur eine elektronische Theorie die Berechnung von Rumpfniveau- Energien und ihren Verschiebungen bewerkstelligen kann. Ausser der Annahme der "equivalent cores" Näherung und der eingefrorenen Geometrie macht diese Theorie Gebrauch von Modellannahmen zur Bestimmung der Endzustandsabschirmung, der elektronischen Konfiguration und der atomaren Bindungsenergie bei bekannter elektronischer Struktur. Es zeigt sich auf der anderen Seite, dass in Spezialfällen Rumpfniveau-Verschiebungen mit thermodynamisch messbaren Grössen zusammenhängen und in einem Born-Haber Zyklus interpretiert werden können. Weil zudem diese thermodynamischen Grössen Konfigurationsänderungen etc. implizit enthalten, eignet sich ein solches Vorgehen zur Überprüfung der elektronischen Theorie.

### 2.1.3. Interpretation von Rumpfniveau-Verschiebungen mittels

#### Born-Haber Zyklen

Eine thermodynamische Interpretation von Rumpfniveau-Verschiebungen  $\Delta_c$  durch chemische Reaktionswärmen wurde im Rahmen der "equivalent cores" Näherung mit Erfolg bei Molekülen in der Gasphase angewandt /15/. Eine analoge Interpretation der Rumpfniveau-Verschiebungen  $\Delta_c^s$  wurde auch im Fall reiner Metalloberflächen vorgestellt /16/. Bei der Berechnung der Rumpfniveau-Bindungsenergie  $E_B^s$  nach Gl. (2.3) lässt sich die Differenz der totalen Energien  $E^i$  und  $E^f$  in einem Born-Haber Zyklus beschreiben. Dieser Zyklus ist in Abb. 2.1 dargestellt.

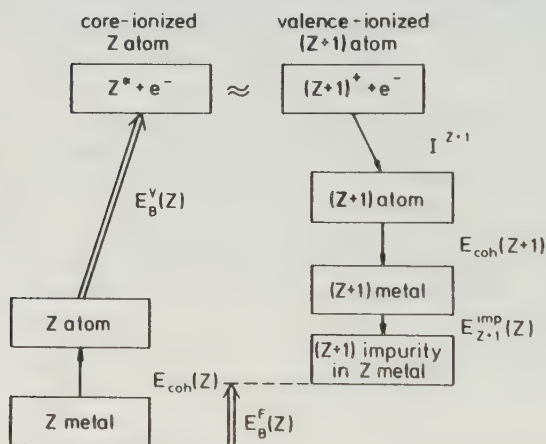


Abb. 2.1

Born-Haber Zyklus zur Berechnung der Rumpfniveau-Bindungsenergie  $E_B^f(Z)$  in Metallen (nach Ref. /16/). Die Konstruktion des Zyklus wird im Text diskutiert.

Um von Metall Z im Grundzustand der Energie  $E^i$  zum Endzustand zu gelangen, wird im ersten Schritt aus dem Metall Z ein Atom herausgetrennt. Hierzu ist die Bindungsenergie  $E_{coh}(Z)$  notwendig. Das freie Z Atom wird anschließend rumpf-ionisiert (Ionisationsenergie  $E_B^v(Z)$ ) und einem  $(Z+1)^+$  Ion gleichgesetzt. Im nächsten Schritt wird das Ion durch das Elektron bei  $E^v$  neutralisiert, wobei die Ionisationsenergie  $I^{Z+1}$  frei wird. Weiter werden makroskopisch viele  $(Z+1)$  Atome zusammengebracht

und stark verdünnt im Metall Z gelöst. Dabei wird pro Atom die Kohäsivenergie von  $(Z+1) E_{coh}(Z+1)$  und die Lösungswärme  $E_{2+1}^{imp}(Z)$  frei. Das in einer Z Matrix gelöste  $(Z+1)$  Atom beschreibt - im Rahmen der "equivalent cores" Näherung - den Endzustand der Energie  $E_f$ .

Für die Rumpfniveau- Bindungsenergie ergibt sich mit (2.3) der Ausdruck /16/

$$E_B^f(c; Z) = E_{coh}(Z) + E_B^v(Z) - I^{Z+1} - E_{coh}(Z+1) - E_{2+1}^{imp}(Z). \quad (2.6)$$

Definiert man weiter

$$E_{C \rightarrow v}(Z) = E_B^v(Z) - I^{Z+1} \quad (2.7)$$

als die Energie, um ein Rumpfelektron in ein Valenzorbital anzuheben, ergibt sich

$$E_B^f(c; Z) = E_{coh}(Z) - E_{coh}(Z+1) - E_{2+1}^{imp}(Z) + E_{C \rightarrow v}. \quad (2.8)$$

Der Born-Haber Zyklus erlaubt also eine Aufspaltung der Bindungsenergie in Metallen einerseits in thermodynamische, metallbezogene Größen, und andererseits in elektronische Anregungsenergien in freien Atomen.

Die in Gl. (2.2) definierte Oberflächen- Rumpfniveauverschiebung  $\Delta_C^S$  folgt direkt aus (2.8) beim Einsetzen oberflächen- (s) und volumenbezogener (b) thermodynamischer Größen. Man erhält /17/

$$\Delta_C^S(Z) = [E_{coh}^b(Z+1) - E_{coh}^s(Z+1)] - [E_{coh}^b(Z) - E_{coh}^s(Z)] + [E_{2+1}^{imp,b}(Z) - E_{2+1}^{imp,s}(Z)]. \quad (2.9)$$

Die an der Oberfläche und im Volumen verschiedenen Kohäsivenergien berücksichtigen auch die Konfigurationsänderungen (Ladungsverschiebungen, die  $s \rightleftharpoons d$  Umverteilung, etc.) und beschreiben deshalb die chemische und die Konfigurationsverschiebung. Im vorliegenden Fall vollständiger Endzustandsabschirmung äussert sich die Relaxationsverschiebung nur in der Lösungswärmedifferenz in (2.9).

Dieses Vorgehen kann auch für den Fall unvollständiger Endzustandsabschirmung verallgemeinert werden. In diesem Fall bezieht sich der in Abb. 2.1 angegebene Born-Haber Zyklus auf ein Halbleiter- oder Isolatormaterial. Die Kohäsivenergien  $E_{coh}$  beinhalten zusätzlich Madelungsterme. Wird das Rumpfloch im Endzustand nicht vollständig abgeschirmt, so muss die rechte Seite des Born-Haber Zyklus in Abb. 2.1 modifiziert werden, da

im Endzustand ein teilweise geladenes ( $Z+1$ ) Atom vorliegt. Man erwartet, dass nicht die ganze Ionisationsenergie  $I^{2+1}$  frei wird, sondern nur ein durch den Abschirmparameter  $\alpha$  ( $0 \leq \alpha \leq 1$ ) charakterisierter Teil. Bei der Bestimmung von  $E_{coh}(Z+1)$  und  $E_{coh}(Z)$  müssen Änderungen der Valenzelektronen-Konfiguration und der Polarisierung des Mediums mitberücksichtigt werden. Die mit solchen Prozessen verbundenen Energien sind weitgehend unbekannt und können nur im Rahmen eines Modells abgeschätzt werden. Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich aus der Tatsache, dass bei unvollständiger Endzustandsabschirmung die totale Anzahl Elektronen im System nicht konstant bleibt, wodurch der Born-Haber-Zyklus kein thermodynamischer Zyklus mehr ist.

Wie in diesem Abschnitt ausgeführt wurde, lassen sich in vielen Situationen Rumpfniveau-Verschiebungen mittels eines Born-Haber Zyklus auf thermodynamisch definierte Größen zurückführen. Während diese Größen in Ausnahmefällen aus Experimenten genau bekannt sind, müssen sie meist durch Modellrechnungen bestimmt werden. Weitere prinzipielle Schwierigkeiten mit dem Born-Haber Zyklus im Fall unvollständiger Endzustandsabschirmung wurden oben angedeutet. Aus diesen Gründen kann die Vielzahl beobachteter Rumpfniveau-Verschiebungen nur mittels einer elektronischen Theorie gedeutet werden.

#### 2.1.4. Elektronische Theorie für Oberflächen- Rumpfniveaushiftungen

Die Oberflächen- Rumpfniveaushiftung  $\Delta_C^S$  wurde in (2.2) als Differenz der Rumpfniveaushiftungsenergien  $E_C^S$  an der Oberfläche und im Volumen definiert. Im Folgenden wird eine elektronische Theorie vorgestellt, um  $E_C^S$  und daraus  $\Delta_C^S$  aus der totalen Energie des Systems  $E^{(f)}$  im Anfangs- und im Endzustand nach Gl. (2.3) zu berechnen.

Im allgemeinen Fall einer unvollständigen Endzustandsabschirmung lässt sich  $\Delta_C^S$  in einen elektronischen  $\Delta_e$  und einen Madelung- Anteil  $\Delta_M$  aufspalten [18-21],

$$\Delta_C^S(z) = \Delta_e(z) + \Delta_M(z). \quad (2.10)$$

Die elektronische Verschiebung ist gegeben durch

$$\Delta_e(z) = \Delta E_{el}(z^*) - \Delta E_{el}(z), \quad (2.11)$$

wobei sich  $z^*$  auf Atome mit einem Rumpfloch bezieht.  $\Delta E_{el}$  bezeichnet den elektronischen Teil der Oberflächenenergie und kann weiter aufgespalten werden in Bandstruktur-  $\Delta E_{el}^{bs}$  und in Elektron- Elektron Wechselwirkungsterme  $\Delta E_{el}^{el-el}$ ,

$$\Delta E_{el}(z) = \Delta E_{el}^{bs}(z) + \Delta E_{el}^{el-el}(z). \quad (2.12)$$

Der Bandstrukturterm  $\Delta E_{el}^{bs}$  ist gegeben durch

$$\Delta E_{el}^{bs}(z) = E_{coh}^b(z) - E_{coh}^s(z), \quad (2.13)$$

mit der Einelektronen- Energie (vgl. Anhang B)

$$E_{coh}^{b(s)}(z) = - \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{E_F} dE (E - E_0^{b(s),\alpha}) N_{b(s)}^{\alpha}(E). \quad (2.14)$$

In der letzten Gleichung erstreckt sich die Summation über alle partiell besetzten Bänder  $\alpha$ ,  $N_{b(s)}^{\alpha}(E)$  ist die lokale Zustandsdichte im Volumen (an der Oberfläche) und  $E_0^{b(s),\alpha}$  ist das  $\alpha$ - Bandzentrum. Verschiedene Näherungen zur Auswertung von (2.14) werden im Anhang B besprochen. Der Beitrag  $\Delta E_{el}^{el-el}(z)$  zum elektronischen Anteil der Oberflächenenergie resultiert aus der Wechselwirkung zwischen den Elektronen und korrigiert die Bandstrukturenergie. Der führende Term ist die Differenz von Coulombenergien im atomaren und im Band- Grenzfall, und ist gegeben durch [22]

$$\frac{1}{2} \sum_{\alpha=s,p,d} U_{\alpha\alpha} N_{\alpha} \left( \frac{N_{\alpha}}{N_{\alpha}^0} - 1 \right),$$

wobei  $U_{\alpha\alpha}$  die effektive Intra-Band- Coulombwechselwirkung und  $N_{\alpha}^b$  ( $N_{\alpha}^s$ ) die effektive (maximale) Besetzung des Bandes  $\alpha$  bezeichnet. Bei der Berechnung der Rumpfniveau- Verschiebung  $\Delta_e$  ergibt sich bei verschiedener elektronischer Konfiguration an der Oberfläche und im Volumen ein zusätzlicher Term

$$\sum_{\alpha} U_{c\alpha} (N_{\alpha}^s - N_{\alpha}^b),$$

wobei  $U_{c\alpha}$  die Coulombwechselwirkung zwischen dem Rumpfniveau  $c$  und dem Band  $\alpha$  bezeichnet. Ganz analoge Ausdrücke ergeben sich auch bei der Berechnung von  $\Delta_{el}(Z^*)$ .

In  $\Delta_e$  widerspiegelt sich demnach die geometrische Anordnung der Atome (durch die Form der Zustandsdichte  $N_{b(s)}^{\alpha}$  in (2.14)) und die elektronische Konfiguration inkl. möglicher Valenzübergänge (durch die Besetzungszahlen  $N_{s,p,d}$ ).

Ähnlich wie bei der Bestimmung von  $\Delta_{el}$  in Gl. (2.12), lässt sich die gesamte elektronische Oberflächen- Rumpfniveauverschiebung  $\Delta_e(Z)$  in einen Bandstruktur-  $\Delta_{bs}$  und in einen Elektron- Wechselwirkungsanteil  $\Delta_{el-el}$  aufspalten,

$$\Delta_e(Z) = \Delta_{bs}(Z) + \Delta_{el-el}(Z). \quad (2.15)$$

Aus dem obigen ergibt sich

$$\Delta_{bs}(Z) = [E_{coh}^b(Z^* \ln Z) - E_{coh}^s(Z^* \ln Z)] - [E_{coh}^b(Z) - E_{coh}^s(Z)] \quad (2.16)$$

und

$$\Delta_{el-el}(Z) = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=s,p,d} \left\{ U_{\alpha\alpha} \left[ N_{\alpha}^{s*} \left( \frac{N_{\alpha}^{s*}}{N_{\alpha}^s} - 1 \right) - N_{\alpha}^s \left( \frac{N_{\alpha}^s}{N_{\alpha}^b} - 1 \right) \right] - U_{\alpha\alpha} \left[ N_{\alpha}^{b*} \left( \frac{N_{\alpha}^{b*}}{N_{\alpha}^b} - 1 \right) - N_{\alpha}^b \left( \frac{N_{\alpha}^b}{N_{\alpha}^s} - 1 \right) \right] + 2 U_{c\alpha} (N_{\alpha}^s - N_{\alpha}^b) \right\}. \quad (2.17)$$

Der Madelung- Beitrag zu  $\Delta_c^s$  ist gegeben durch

$$\Delta_H(Z) = \Delta E_H(Z^*) - \Delta E_H(Z) \quad (2.18)$$

mit  $\Delta E_H = E_H^s - E_H^b$ . Im Volumen ergibt sich /18/

$$E_H^b(Z) = \alpha_b \frac{Q(Z)Q(A)}{r} \left[ 1 - \left( \frac{r}{r_b} \right) \right], \quad (2.19)$$

$$\text{mit } \left(\frac{r}{\rho}\right)_b = 2 + \frac{18 B r^4}{\alpha_b Q(Z) Q(A)}.$$

Hier wurde das adiabatische Punktladungsmodell im einem starren Gitter benutzt. Die Repulsivwechselwirkung zwischen nächsten Nachbar- Atomen wird durch ein Born- Mayer Potential beschrieben, B bezeichnet den inversen Kompressionsmodul,  $\alpha_b$  die Madelungkonstante im Volumen und  $Q(Z)$ ,  $Q(A)$  sind die Beträge der Kation- bzw. der (nächsten Nachbar-) Anionladung im Abstand r innerhalb der Einheitszelle.

An Einkristall-Oberflächen ist die Madelungenergie näherungsweise gegeben durch

$$E_M^S(Z) = \frac{1}{2} E_M^b(Z) + \frac{1}{2} E_M^{2d}(Z),$$

wobei  $E_M^{2d}$  die Madelungenergie in einer zweidimensionalen Anordnung alternierender Ladungen bezeichnet. Das an der Oberfläche verringerte Madelungpotential äussert sich in einer reduzierten ionischen Ladung  $|Z|/2$ , die hier als proportional zur Koordinationszahl  $Z_s$  an der Oberfläche angenommen wird. Man erhält

$$E_M^S(Z) = \frac{1}{2} \frac{Q(Z) Q(A)}{r} \left\{ \alpha_b \left[ 1 - \left(\frac{r}{r}\right)_b \right] + \alpha_{2d} \left(\frac{Z_s}{2b}\right)^2 \left[ 1 - \left(\frac{r}{r}\right)_{2d} \right] \right\} \quad (2.20)$$

mit

$$\left(\frac{r}{\rho}\right)_{2d} = 2 + \frac{18 B r^4}{\alpha_{2d} (Z_s/2b)^2 Q(Z) Q(A)}.$$

Hier bezieht sich  $\alpha_{2d}$  auf die zweidimensionale Ionenanordnung.  $\Delta E_M(Z^*)$  ergibt sich aus (2.19) und (2.20) beim Ersetzen von Z durch  $Z^*$  unter Berücksichtigung, dass B und r von Z abhängen. Je nach der Anzahl itineranter Elektronen  $N^{b(s)}$  ist die Rumpfloch-Abschirmung vollständig oder unvollständig. Für die Endzustandsladung  $Q(Z^*)$  ergibt sich also

$$Q^{b(s)}(Z^*) = Q^{b(s)}(Z) + \delta Q^{b(s)} \quad (2.21)$$

mit

$$\delta Q^{b(s)} = 0 \quad \text{für } N^{b(s)} \geq 1. \quad (2.22a)$$

Ist die itinerante Ladung zu klein, wird die überschüssige Ladung  $(1 - N^{b(s)})$  einerseits durch direkten Ladungsübertrag aus der lokalen Umgebung (Faktor  $S_{b(s)} \leq 1$ ) und andererseits durch dielektrische Polarisierung der Umgebung abgeschirmt.

Man erhält für  $N^{b(s)} < 1$

$$\delta Q^b = \frac{1}{\epsilon_\infty} S_b (1 - N^b) \quad (2.22b)$$

und

$$\delta Q^s = \frac{2}{1 + \epsilon_\infty} S_s (1 - N^s). \quad (2.22c)$$

Die hochfrequente Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_\infty$  kann aus der Reflektivität  $R$  mit Hilfe der Beziehung

$$\epsilon_\infty^2 = (1 + \sqrt{R}) / (1 - \sqrt{R}) \quad (2.23)$$

bestimmt werden. Die dielektrische Abschirmung an der Oberfläche (Gl. (2.22c)) wird im Anhang A hergeleitet. Aus (2.22) lernt man auch, dass die Endzustandsladung unter Umständen wertvolle Informationen über die elektronische Valenzkonfiguration und die Abschirmung geladener Verunreinigungen enthält. Die geometrische Anordnung der Atome geht in die Madelungverschiebung  $\Delta_M$  durch die Madelungkonstante  $\alpha$  ein.

Im folgenden Abschnitt werden die Formeln für  $\Delta_e$  und  $\Delta_M$  dazu benutzt, um konkrete Ausdrücke zur Berechnung von Rumpfniveau-Verschiebungen an verschiedenen Oberflächen herzuleiten.

### 2.1.5. Bestimmung der Rumpfniveau-Verschiebungen ----- in verschiedenen Systemen -----

#### 2.1.5.1. Metalloberflächen -----

Wie früher erwähnt wurde, ist die Kenntnis der atomaren Anordnung (Fehlstellendichte, etc.) und der elektronischen Struktur an Metalloberflächen von grosser technologischer Tragweite bei katalytischen Prozessen /1/, der Korrosion, der Grenzflächenbildung /2/ und der Wasserstoffspeicherung /3/. Im Folgenden wird der Zusammenhang zwischen der Rumpfniveau-Verschiebung  $\Delta \epsilon$  und der atomaren und elektronischen Struktur der Metalloberflächen untersucht.

In Metallen wird die Kohäsion durch die metallische Bindung beschrieben und es liegt eine vollständige Endzustandsabschirmung vor. Deshalb verschwindet der Madelung-Anteil  $\Delta_M$  in Gl. (2.10) und die Oberflächen- Rumpfniveauverschiebung  $\Delta \epsilon^s(Z)$  ist gegeben durch

$$\Delta \epsilon^s(Z) = \Delta_{bs}(Z) + \Delta_{el-el}(Z). \quad (2.24)$$

Im Rahmen der "equivalent cores" Näherung ergibt sich mit (2.16) weiter

$$\begin{aligned} \Delta \epsilon^s(Z) = & [E_{coh}^b(Z+1 \text{ in } Z) - E_{coh}^s(Z+1 \text{ in } Z)] \\ & - [E_{coh}^b(Z) - E_{coh}^s(Z)] \\ & + \Delta_{el-el}(Z). \end{aligned} \quad (2.25)$$

#### a) flache, gestufte und rekonstruierte Übergangsmetall-Oberflächen

Innerhalb der 3d, 4d und 5d Metallreihen ist die Änderung der elektronischen Konfiguration zwischen Volumen und der Oberfläche beim Z- und (Z+1)- Element klein und näherungsweise gleich. Deshalb kann nach (2.17)  $\Delta_{el-el}$  bei solchen Elementen vernachlässigt werden. An den beiden Enden der Übergangsmetallreihen ist diese Voraussetzung nicht erfüllt und man erwartet einen wesentlichen Beitrag  $\Delta_{el-el}$  zu  $\Delta \epsilon^s(Z)$  /23/.

Der Einelektronen- Teil der Kohäsivenergie kann im Fall von (Z+1)- Verunreinigungen in einer Z Matrix näherungsweise geschrieben werden als

$$E_{coh}(Z+1 \text{ in } Z) \approx E_{coh}(Z+1) + E_{Z+1}^{imp}(Z), \quad (2.26)$$

wobei  $E_{Z+1}^{imp}(Z)$  die Lösungswärme von (Z+1) in Z bezeichnet. An Übergangsmetalloberflächen ist also die Oberflächen- Rumpfniveaushiftung gegeben durch

$$\begin{aligned} \Delta_C^S(Z) = & [ E_{coh}^b(Z+1) - E_{coh}^S(Z+1) ] \\ & - [ E_{coh}^b(Z) - E_{coh}^S(Z) ] \\ & + [ E_{Z+1}^{imp,b}(Z) - E_{Z+1}^{imp,S}(Z) ]. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Es ist interessant festzustellen, dass die Methode der Born-Haber Zyklen in Gl.(2.9) das identische Resultat ergibt. Weiter ist der Lösungswärmeterm in (2.27) klein (die Lösungswärme benachbarter Übergangsmetalle ist kleiner als 0.05 eV /24/) und kann vernachlässigt werden. In diesem Fall lässt sich die Rumpfniveaushiftung als die Differenz der Oberflächenenergien  $E_S$  benachbarter Elemente schreiben,

$$\Delta_C^S(Z) = E_S(Z+1) - E_S(Z), \quad (2.28)$$

wie auch aus der Interpretation von  $\Delta_C^S$  mittels Born-Haber Zyklen folgt /16,17/. Im Anhang B wird gezeigt, dass im Falle gleicher elektronischer Konfiguration an der Oberfläche und im Volumen die durch (2.14) definierte Bindungsenergie  $E_{coh}^b(Z)$  durch die Volumengröße  $E_{coh}^b(Z)$  ausgedrückt werden kann (vgl. Gl. (B7)).  $E_S(Z)$  ergibt sich dann zu

$$E_S(Z) = \left( 1 - \sqrt{\frac{Z_s}{Z_b}} \right) E_{coh}^b(Z). \quad (2.29)$$

$Z_s(b)$  bezeichnet hier die effektive Koordinationszahl (vgl. Anhang B) an der Oberfläche (im Volumen). Aus (2.28) folgt

$$\Delta_C^S(Z) = \left( \frac{\sqrt{Z_b} - \sqrt{Z_s}}{\sqrt{Z_b}} \right) (E_{coh}^b(Z+1) - E_{coh}^b(Z)). \quad (2.30)$$

Beschreibt man die Kohäsion durch ein Paarbindungsmodell (vgl. (B9)), so ergibt sich die Oberflächen- Rumpfniveaushiftung zu

$$\begin{aligned}\Delta_c^s(z) &= \left( \frac{z_b - z_s}{z_b} \right) (E_{coh}^b(z+1) - E_{coh}^b(z)) \\ &= \frac{\Delta z}{z_b} (E_{coh}^b(z+1) - E_{coh}^b(z)).\end{aligned}\quad (2.31)$$

In dieser Gleichung bedeutet  $\Delta z$  die Anzahl gebrochener Bindungen.

Durch Einsetzen der effektiven Koordinationszahlen in (2.30) und (2.31) kann man sofort Rumpfniveau- Verschiebungen an flachen dichtgepackten und offenen Oberflächen, an gestuften und an rekonstruierten Oberflächen ausrechnen.

#### b) Adsorbat- bedeckte Metalloberflächen

An Adsorbat- bedeckten Metalloberflächen werden die Oberflächenenergien in (2.28) durch die zusätzlichen Adsorbat-Substrat Bindungen beeinflusst. Die Oberflächen- Rumpfniveau- verschiebung ergibt sich hier zu

$$\Delta_c^s(z; ads) = \Delta_c^s(z) - \Delta_c^a, \quad (2.32)$$

wobei

$$\Delta_c^a = (E_X^{ad}(z+1) - E_X^{ad}(z)) \theta, \quad \theta \leq 1 \quad (2.33)$$

die Differenz der Adsorptionsenergien von X auf den Z und (Z+1) Metalloberflächen bedeutet.  $\theta$  bezeichnet die Adsorbatbedeckung (Verhältnis der Adsorbat- zu den Substratatomen. Bei einer Bedeckung von mehr als einer Monolage wird  $\theta = 1$  angenommen). In (2.32) wurde angenommen, dass zwischen Adsorbat- und Substrat- atomen kein nennenswerter Ladungsübertrag stattfindet, der die elektronische Konfiguration an der Metalloberfläche und dadurch  $\Delta_c^s(z)$  verändern würde.

#### c) Oberflächen mit Valenzübergängen

An Metalloberflächen mit einer signifikant vom Volumen abweichenden elektronischen Konfiguration (z.B. im Falle von Oberflächen- Valenzübergängen) muss der Beitrag  $\Delta_{el-el}$  zur Rumpfniveau- Verschiebung  $\Delta_e$  in (2.15) explizit berechnet werden. Die Umverteilung der Elektronen an der Oberfläche muss auch bei der Berechnung von  $\Delta_{bs}$  nach (2.16) berücksichtigt werden. Für eine rechteckige Zustandsdichte der Bandbreite W ergibt sich eine besonders einfache Formel (vgl. (B2))

$$E_{coh} = \frac{W}{2} N \left(1 - \frac{N}{N^0}\right), \quad (2.34)$$

wobei  $N$  und  $N^0$  die effektive bzw. die maximale Bandbesetzung bezeichnen. Berücksichtigt man weiter, dass die Bandbreite  $W$  mit der Quadratwurzel der Koordinationszahl  $Z$  skaliert (Anhang B), ergibt sich im allgemeinen Fall mehrerer Bänder näherungsweise /18/

$$\Delta_{bs}(Z) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=s,p,d} W_{\alpha} \left\{ \left( \frac{Z_{\alpha}}{Z_b} \right)^{1/2} \left[ N_{\alpha}^{sa} \left( \frac{N_{\alpha}^{sa}}{N_{\alpha}^0} - 1 \right) - N_{\alpha}^s \left( \frac{N_{\alpha}^s}{N_{\alpha}^0} - 1 \right) \right] - \left[ N_{\alpha}^{ba} \left( \frac{N_{\alpha}^{ba}}{N_{\alpha}^0} - 1 \right) - N_{\alpha}^b \left( \frac{N_{\alpha}^b}{N_{\alpha}^0} - 1 \right) \right] \right\}. \quad (2.35)$$

$W_{\alpha}$  bezeichnet die  $\alpha$ -Bandbreite im Volumen,  $N_{\alpha}$  die Besetzungszahl des Bandes  $\alpha$ , und der Stern bezeichnet Endzustandswerte. Die gesamte Oberflächen- Rumpfniveaushiftung  $\Delta_{el}^S(Z)$  ist mit (2.17) und (2.35) gegeben durch

$$\Delta_C^S(Z) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=s,p,d} \left\{ [W_{\alpha} \left( \frac{Z_{\alpha}}{Z_b} \right)^{1/2} - U_{\alpha\alpha}] \left[ N_{\alpha}^{sa} \left( \frac{N_{\alpha}^{sa}}{N_{\alpha}^0} - 1 \right) - N_{\alpha}^s \left( \frac{N_{\alpha}^s}{N_{\alpha}^0} - 1 \right) \right] + [-W_{\alpha} + U_{\alpha\alpha}] \left[ N_{\alpha}^{ba} \left( \frac{N_{\alpha}^{ba}}{N_{\alpha}^0} - 1 \right) - N_{\alpha}^b \left( \frac{N_{\alpha}^b}{N_{\alpha}^0} - 1 \right) \right] + 2 U_{C\alpha} (N_{\alpha}^b - N_{\alpha}^s) \right\}. \quad (2.36)$$

In den ersten beiden Summanden in der geschweiften Klammer sind die Verschiebung  $\Delta_{bs}$  und die Intradband- Coulombterme in  $\Delta_{el-e1}$  zusammengefasst. Der letzte Summand beschreibt die direkte Verschiebung des Rumpfniveaus durch die Valenzelektronen.

#### 2.1.5.2. Oberflächen von Metall-Legierungen

Seit längerer Zeit werden vermehrt Metall- Legierungen als Katalysatoren verwendet /1/. Es stellt sich heraus, dass die katalytische Aktivität bei vielen Reaktionen (z.B. Fischer-Tropsch, Zwischenreaktionen beim Cracking- Prozess) empfindlich von der Oberflächen- Zusammensetzung abhängt /1/, die wegen Oberflächensegregation erheblich vom Volumenwert abweichen kann. Da es im allgemeinen schwierig ist, zuverlässige thermodynamische Daten für die Oberflächensegregation zu erhalten, wird im Folgenden der Zusammenhang zwischen dem Segregationsverhalten und den Oberflächen- Rumpfniveaushiftungen an Metalloberflächen untersucht.

Die Oberflächen- Rumpfniveaushiftung des Atoms  $A$  in der Legierung  $A_x B_{1-x}$  ist nach (2.27) gegeben durch

$$\Delta_C^S(A) = [E_{coh}^b(A+1; A_X B_{1-X}) - E_{coh}^S(A+1; A_{X_S} B_{1-X_S})] - [E_{coh}^b(A; A_X B_{1-X}) - E_{coh}^S(A; A_{X_S} B_{1-X_S})]. \quad (2.37)$$

In dieser Gleichung wurde berücksichtigt, dass die Oberflächenzusammensetzung  $x_s$  von derjenigen im Volumen abweichen kann, und  $A+1$  bezeichnet das Nachbarerelement von A. Definiert man weiter die Oberflächenenergie von A in der Legierung

$$E_S(A; A_X B_{1-X}) = E_{coh}^b(A; A_X B_{1-X}) - E_{coh}^S(A; A_{X_S} B_{1-X_S}), \quad (2.38)$$

so ergibt sich die Rumpfniveau- Verschiebung von A zu

$$\Delta_C^S(A) = E_S(A+1; A_X B_{1-X}) - E_S(A; A_X B_{1-X}). \quad (2.39)$$

Gl. (2.39) ist ein allgemeiner Ausdruck für eine Rumpfniveau-Verschiebung in Legierungen. Im Spezialfall zweier im Periodensystem benachbarter Elemente ( $B = A+1$ ) erhält man /25,26/

$$\Delta_C^S(A) = E_S(B; A_X B_{1-X}) - E_S(A; A_X B_{1-X}). \quad (2.40)$$

Es ist leicht einzusehen, dass dieser Ausdruck die Segregationswärme  $Q_{seg}(B)$  des Elements B in der Legierung darstellt. Der erste Term beschreibt die Arbeit, um ein B Atom aus dem Volumen an die Oberfläche zu transportieren, während der zweite Term den umgekehrten Prozess für das Atom A bedeutet. Deshalb erwartet man, wenn  $\Delta_C^S(A)$  negativ ist, eine Oberflächenanreicherung von B, und ein entgegengesetztes Verhalten im Falle, dass  $\Delta_C^S(A)$  positiv ist.

Es ist ein wichtiges Resultat, dass Rumpfniveau- Verschiebungen eine Auskunft über das Segregationsverhalten an Oberflächen binärer Metall- Legierungen liefern. In solchen Legierungen ist die Oberflächenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Segregationswärme  $Q_{seg}(B)$  gegeben durch /27/

$$\frac{x_s}{1-x_s} = \frac{x}{1-x} \exp(Q_{seg}(B)/kT). \quad (2.41)$$

Im oben diskutierten Fall benachbarter Elemente A und B ergibt sich dann

$$\frac{x_s}{1-x_s} = \frac{x}{1-x} \exp(\Delta_C^S(A)/kT). \quad (2.42)$$

An adsorbatbedeckten Oberflächen erwartet man eine zusätzliche adsorbatbedingte Verschiebung der Rumpfniveau-Bindungsenergie. In Analogie zu Gl. (2.32) und (2.33) für den Fall reiner Metalle ergibt sich

$$\Delta_C^S(A) = E_S(B; A_x B_{1-x}) - E_S(A; A_x B_{1-x}) - \Delta_C^a \quad (2.43)$$

mit

$$\Delta_C^a = (E_X^{ad}(B) - E_X^{ad}(A)) \Theta. \quad (2.44)$$

Die Bedeutung des Symbole und die Gültigkeit dieser Formeln wurden im Zusammenhang mit Gl. (2.32) angegeben.

Der Term  $\Delta_C^a$  in (2.43) berücksichtigt die Änderung des Segregationsverhaltens aufgrund von Chemisorption. Es ist interessant festzustellen, dass ein zu Gl. (2.43) analoger Ausdruck

$$Q_{seg}^{chem}(B) = Q_{seg}(B) - \Delta_C^a \quad (2.45)$$

mit Erfolg zur Berechnung von Chemisorptions-induzierter Segregation an Legierungsoberflächen angewandt wurde /28/.

#### 2.1.5.3. Oberflächen von Halbleitern

-----

An Halbleiter- und Isolatoroberflächen interessiert man sich für die Abschirmung geladener Verunreinigungen und - insbesondere in gemischt- valenten Systemen mit einem Oberflächenvalenz-Übergang - für die elektronische Konfiguration an der Oberfläche. Aus Messungen der Oberflächen- Rumpfniveaushiftung  $\Delta_C^S$  erwartet man neue Informationen zu diesen Problemkreisen. Es ist im Weiteren interessant, das Verhalten der Rumpfniveaushiftungen  $\Delta_C^S$  bei einem Metall- Isolator Übergang zu untersuchen, der in einigen Systemen als Funktion ihrer Zusammensetzung stattfindet.

An Halbleiteroberflächen erwartet man - zusätzlich zur elektronischen Verschiebung  $\Delta_C$  - eine Madelungverschiebung  $\Delta_M$ . Im Falle von Oberflächenvalenzübergängen ist  $\Delta_C$  näherungsweise durch (2.36) gegeben. Die in (2.18) definierte Verschiebung  $\Delta_M$  kann mittels (2.19) und (2.20) berechnet werden, nachdem die Endzustandsladung  $Q_{b(s)}(z^*)$  mittels (2.21) und (2.22) bestimmt wurde.

#### 2.1.5.4. Adsorbate an Metalloberflächen

Bei katalytischen Reaktionen an Metalloberflächen sind die Identifikation der Zwischenprodukte und ihre elektronische Struktur und Bindung zur Oberfläche wichtig. Man hofft, aus Rumpfniveau- Daten interessante Informationen zu diesen Problemkreisen zu erhalten.

Eine sinnvolle Definition der Rumpfniveau- Verschiebung  $\Delta_c$  bei adsorbierten Atomen und Molekülen ist

$$\Delta_c(Z) = E_B^F(c; Z(Z-R)/\text{Metall}) - E_B^V(c; Z), \quad (2.46)$$

die Differenz der c-Niveau Bindungsenergien im adsorbierten Atom Z (Molekül Z-R) und im freien Z Atom.

Prinzipiell können die beiden Rumpfniveau- Bindungsenergien nach (2.3) und (2.4) unter Verwendung der im Kapitel 2.1.4. hergeleiteten Formeln berechnet werden. Solche Rechnungen beinhalten die Bestimmung der Adsorptionsenergie und der mit der Adsorption verbundenen Änderung der elektronischen Konfiguration. Andererseits wurden in den letzten Jahren Adsorptionsenergien durch die temperaturprogrammierte Desorptionsspektroskopie (TPD) präzise gemessen. Es liegt deshalb nahe, die in (2.46) definierten Rumpfniveau- Verschiebungen vorerst im Rahmen eines Born- Haber Zyklus zu interpretieren. Dies wird am nachstehenden Beispiel illustriert.

Der Born- Haber Zyklus zur Berechnung von  $E_B^F$  in stickstoffhaltigen Adsorbaten ist in Abb. 2.2 angegeben /29/. Die prinzipielle Konstruktion solcher Zyklen wurde im Abschnitt 2.1.3. besprochen (vgl. auch Abb. 2.1).  $E_{chem}$  und D bezeichnen die Chemisorptions- bzw. die Dissoziationsenergie und berücksichtigen auch die energetischen Veränderungen durch Ladungsübertrag und unterschiedliches elektrostatisches Potential. Man erhält

$$E_B^F(N1s; N-R/W) = E_{chem}(N-R/W) + D(N-R) + E_B^V(N1s; N) - I^0 - D(O-R) - E_{chem}(O-R/W). \quad (2.47)$$

Die in (2.46) definierte Nls Niveau- Verschiebung ergibt sich dann zu

$$\Delta_c(N) = E_{chem}(N-R/W) + D(N-R) - I^0 - D(O-R) - E_{chem}(O-R/W). \quad (2.48)$$

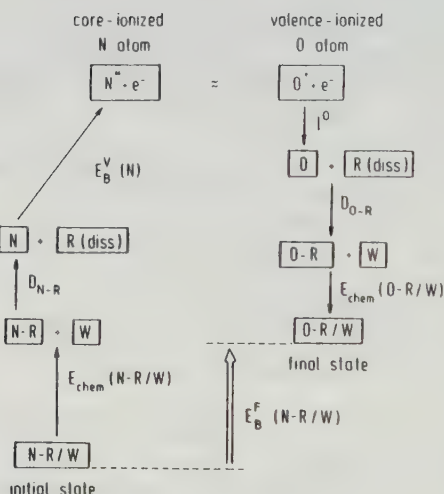


Abb. 2.2

Born-Haber Zyklus für die Berechnung der Nls Bindungsenergie  $E_B^F$  in stickstoffhaltigen Adsorbaten auf  $W$ .

Es ist interessant zu sehen, dass auch im Fall von Adsorbaten die Rumpfniveau-Verschiebungen ausschliesslich auf thermodynamisch messbare Grössen zurückgeführt werden können. Im Falle einer unvollständigen Abschirmung des Nls Lochs liegt im Endzustand ein geladenes O Atom in  $O-R/W$  vor. Man erwartet, dass nur ein Teil  $\alpha I^0$  der Ionisationsenergie frei wird ( $0 \leq \alpha \leq 1$ ), was die allgemein beobachtete Erhöhung der Rumpfniveau-Bindungsenergie in nicht abgeschirmten Zuständen erklärt. Die Grössen  $D(O-R)$  bzw.  $E_{chem}(O-R/W)$  beziehen sich auf geladene Moleküle. Die letzteren Grössen können im Rahmen eines Modells abgeschätzt werden.

## 2.2. Bestimmung von Linien-Intensitäten

Rumpfniveau- Bindungsenergien geben Auskunft über die atomare und elektronische Struktur am rumpfnionisierten Atom selbst und in dessen nächster Umgebung. Um eine Aussage über die Häufigkeit solcher wohldefinierter atomarer Streuzentren zu erhalten, muss die Intensität der Rumpfniveau- Linien analysiert werden.

Die Gesamtintensität der Rumpfniveau- Linien hängt von der Probe selbst und von der apparativen Anordnung ab. Die wesentlichen Faktoren sind (vgl. C.S. Fadley in Ref. /30/):

1. Anzahl atomarer Streuzentren
2. Photoionisations-Streuquerschnitt
3. Wahrscheinlichkeit, dass ein Photoelektron ohne nennenswerte Streuung die Probe verlässt
4. einfallender Photonenfluss
5. Akzeptanzwinkel des Elektronenanalysators
6. Wirkungsgrad für die Registrierung von Photoelektronen.

Die Faktoren 4,5,6 sind probenunabhängig und müssen durch Eichung der Apparatur bestimmt werden. Faktor 3, der sich u.a. auf die Oberflächenempfindlichkeit bezieht, wird durch die Austrittstiefe (Abb. 2.3) bestimmt, und hängt weiter vom Austrittswinkel  $\theta$  der Photoelektronen bezüglich der Oberflächennormalen ab.

Im vorliegenden Zusammenhang interessiert nur, dass die Rumpfniveau- Linienintensität  $I$  für Atome gleicher Oberflächelage proportional ist zur Anzahl atomarer Streuzentren  $N_A$  und zur Übergangswahrscheinlichkeit  $W_{if}$  vom Zustand  $|i\rangle$  in den Zustand  $|f\rangle$ ,

$$I \propto N_A W_{if} \quad (2.49)$$

mit (vgl. C2)

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i,f} |M_{if}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (2.50)$$

Die Summation erstreckt sich hier über alle entarteten Zustände  $|i\rangle$  und  $|f\rangle$ . Für die Herleitung dieser Formel und weiterer Ausdrücke zur Berechnung des Matrixelements  $M_{if}$  sei auf Anhang C verwiesen.

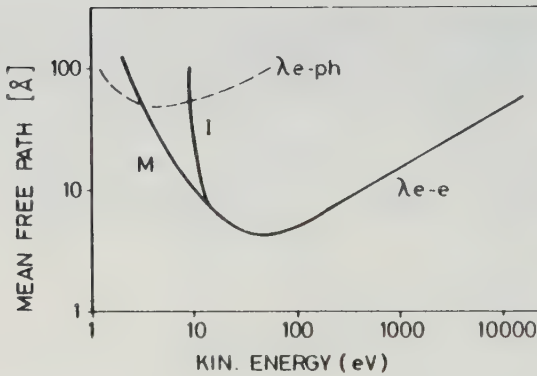


Abb. 2.3

Energieabhängigkeit der Austrittstiefe der Photoelektronen. Die mittlere freie Weglänge ist als Funktion der kinetischen Energie der Elektronen für Metalle (M) und Isolatoren (I) für die beiden Fälle der Elektron- Elektron ( $\lambda_{e-e}$ ) und der Elektron- Phonon ( $\lambda_{e-ph}$ ) Streuung angegeben (nach B. Feuerbacher, B. Fitton und R.F. Willis in Ref. /31/).

Im folgenden Kapitel werden die oben hergeleiteten Formeln zur Berechnung und Interpretation beobachteter Rumpfniveau-Verschiebungen und -Intensitäten angewandt.

### 3. BERECHNUNG DER RUMPFNIVEAU-VERSCHIEBUNGEN

#### 3.1 Oberflächen reiner Metalle

Wie im Kapitel 2.1.5.1. gezeigt wurde, widerspiegeln Oberflächen- Rumpfniveaushiftungen  $\Delta\epsilon$  die atomare und die elektronische Struktur an Metalloberflächen. Da hier eine vollständige Endzustandsabschirmung vorliegt, ist  $\Delta\epsilon$  durch (2.24) gegeben. An Übergangsmetalloberflächen sind weitere Änderungen der elektronischen Konfiguration klein und kompensieren sich näherungsweise zwischen dem Z und dem Z+1 Atom. Die Rumpfniveau- Verschiebungen können demnach mit Hilfe der Gl. (2.30-33) analysiert werden und liefern eine direkte Information über die atomare Anordnung an flachen, gestuften, offenen und Adsorbat- bedeckten Oberflächen. An rekonstruierten Pt(110)-(1x2) und anderen Oberflächen können durch die Analyse der  $\Delta\epsilon$  Daten unzutreffende Rekonstruktionsmodelle ausgesondert werden. An Oberflächen gemischt- valenter Metalle wie  $\text{YbAl}_2$  wird weiter mit Hilfe von (2.36) untersucht, wie die Rumpfniveau-Verschiebung von einem erwarteten Oberflächen- Valenzübergang abhängt.

##### 3.1.1. Flache, gestufte und offene Oberflächen

-----

Um die Nützlichkeit der im Kapitel 2.1.5.1 hergeleiteten Ausdrücke zu überprüfen, wurden mit Hilfe von Gl. (2.31) Rumpfniveau- Verschiebungen an verschiedenen niedrigindizierten Oberflächen der 3d, 4d und 5d Übergangsmetalle ausgerechnet /32/. Die Resultate sind in Abb. 3.1 dargestellt. Für die Volumenwerte der Kohäsivenergie  $E_{\text{coh}}^{\text{b}}(Z)$  wurden experimentelle Daten /33/ für die Verdampfungswärme  $\Delta H^{\text{vap}}(Z)$  eingesetzt. In Anbetracht der Einfachheit des vorliegenden Modells ist die Übereinstimmung mit vorliegenden experimentellen Daten und früheren Rechnungen von Johansson et al. /17/ sehr zufriedenstellend. Wegen der annähernd parabolischen Abhängigkeit der Kohäsivenergie als Funktion von Z liefert (2.30) und (2.31) eine Verschiebung zu grösserer Rumpfniveau- Bindungsenergie am Anfang und zu kleinerer Bindungsenergie am Ende der Übergangsmetall-Reihe. Wie erwartet, werden an den dichtest- gepackten Oberflächen die kleinsten Verschiebungen beobachtet. Negative Werte von  $\Delta\epsilon$  für V und Cr resultieren von einer Einbuchtung in der  $\Delta H^{\text{vap}}$  Kurve in der Mitte der 3d Reihe.

Im weiteren wird Gl. (2.31) benutzt, um neue Resultate für die Rumpfniveau-Verschiebungen auszurechnen. Zuerst soll  $\Delta\epsilon$  für Atome der zweiten Oberflächenlage berechnet werden. Weil die Koordination solcher Atome vom Volumenwert abweicht, erwartet man auch hier eine Rumpfniveau-Verschiebung. Am ausgeprägtesten

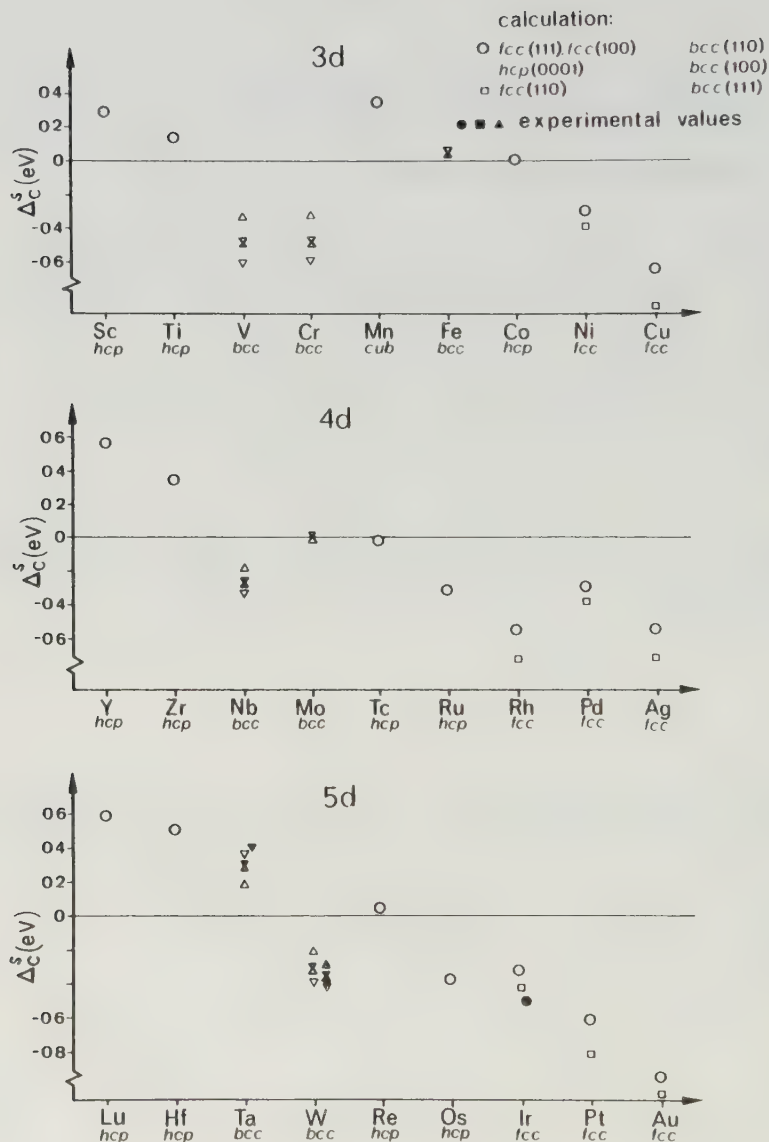


Abb. 3.1

Berechnete und beobachtete Werte für die Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebungen  $\Delta \epsilon_s$  für die 3d, 4d und 5d Übergangsmetall-Reihen /32/. Der Energienullpunkt entspricht dem Volumenwert. Die experimentellen Daten für Ta, W und Ir wurden den Refs. /6/, /5/ und /8/ entnommen.

zeigt sich dieser Effekt an den offenen Oberflächen wie z.B. der fcc(110) und der bcc(111) Oberfläche. Im letzteren Fall beträgt die effektive Anzahl der gebrochenen Bindungen in der obersten Lage 5.8 und in der zweiten Lage 2.8. Mit Hilfe der Gl. (2.31) sieht man, dass die Rumpfniveau-Verschiebung an der obersten Lage etwa doppelt so gross sein wird wie die an der zweitobersten. Ein Vergleich mit experimentellen Daten für die W(111) und die Ta(111) Oberflächen in der Tabelle 3.1 zeigt eine gute Übereinstimmung der Resultate.

Tabelle 3.1

Rumpfniveau-Verschiebungen an reinen und Wasserstoff - bedeckten bcc(111) Oberflächen.  $\Delta_C^1$  und  $\Delta_C^2$  beziehen sich auf die Verschiebungen aus Atomen der ersten bzw. der zweiten Oberflächenlage. Die experimentellen Daten sind der Ref. /6/ entnommen.

|          |                         | RUMPFNIVEAU-VERSCHIEBUNG (eV) |       |             |       |
|----------|-------------------------|-------------------------------|-------|-------------|-------|
|          |                         | unbedeckt                     |       | H - bedeckt |       |
|          |                         | Rechnung                      | Exp.  | Rechnung    | Exp.  |
| Ta (111) | $\Delta_C^1$            | 0.35                          | 0.40  | 0.53        | 0.63  |
|          | $\Delta_C^2$            | 0.17                          | 0.19  | 0.34        | 0.34  |
|          | $\Delta_C^1/\Delta_C^2$ | 2.1                           | 2.1   |             |       |
| W (111)  | $\Delta_C^1$            | -0.39                         | -0.43 | -0.26       | -0.28 |
|          | $\Delta_C^2$            | -0.18                         | -0.10 | -0.06       | 0     |
|          | $\Delta_C^1/\Delta_C^2$ | 2.1                           | 4.3   |             |       |

Wie im Kapitel 2 erwähnt wurde, beruht die vorliegende Abschätzung der Oberflächenenergien auf der Annahme gleicher elektronischer Konfiguration in den obersten Oberflächenlagen und im Volumen. Das experimentelle Ergebnis für  $\Delta_C^1/\Delta_C^2$  scheint die Richtigkeit dieser Annahme für Ta zu bestätigen, während in W die s-p-d Verteilung in den obersten beiden Lagen offenbar nicht identisch ist.

Weiter werden die Rumpfniveau-Verschiebungen an gestuften Oberflächen analysiert. Die Struktur des an einer gestuften Ir(332) Oberfläche beobachteten  $4f_{7/2}$  Rumpfniveaus (vgl. Abb. 1.1) wurde als Superposition von 3 Peaks interpretiert /7/. Die beiden Oberflächen-Peaks wurden einer Emission von Terrassen- und Stufenatomen zugeordnet. Es ist die niedrigere Koordination der Stufenatome, welche sich in einer grösseren beobachteten Rumpfniveau-Verschiebung auswirkt. Die (332) Oberfläche der fcc Metalle besteht aus Terrassen mit der (111) Orientierung, welche durch (11 $\bar{1}$ )-Stufen getrennt sind (Abb. 3.2). Wie erwartet, widerspiegeln die Rumpfniveau-Verschiebungen an den Terrassenatomen jene an der (111) Oberfläche. Resultate, die mit Hilfe von G1. (2.31) und  $\Delta Z$  Werten 5.9 und 3.9 für die Stufen und Terrassen berechnet wurden, sind in der Tabelle 3.2 gegeben.

Tabelle 3.2

Rumpfniveau-Verschiebungen an Ir(111) und (332) Oberflächen.  $\Delta_C^S(s)$  und  $\Delta_C^S(t)$  beziehen sich auf Verschiebungen aus Terrassen- und Stufenatomen. Die experimentellen Werte sind der Ref. /7/ entnommen.

|                               | RUMPFNIVEAU-VERSCHIEBUNG (eV) |            |
|-------------------------------|-------------------------------|------------|
|                               | Rechnung                      | Experiment |
| Ir (111)                      |                               |            |
| $\Delta_C^S$                  | -0.30                         | -0.50      |
| Ir (332)                      |                               |            |
| $\Delta_C^S(t)$               | -0.30                         | -0.48      |
| $\Delta_C^S(s)$               | -0.46                         | -0.75      |
| $\Delta_C^S(s)/\Delta_C^S(t)$ | 1.51                          | 1.56       |

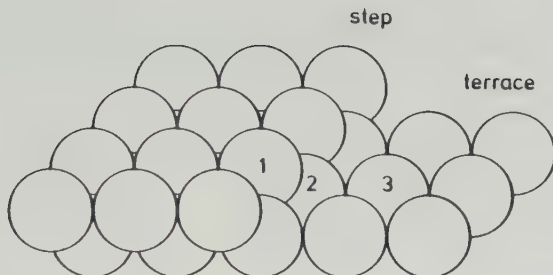


Abb. 3.2

Harte Kugeln- Modell für eine gestufte Ir(332) Oberfläche. Die 3 inäquivalenten Plätze auf dieser Oberfläche sind mit 1, 2, 3 bezeichnet.

### 3.1.2. Rekonstruierte Oberflächen

Die Oberflächen-Rumpfniveaushiftungen wurden weiter an den rekonstruierten Ir(100)-(1x5), W(100)-( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ )R45<sup>0</sup> und Pt(110)-(1x2) Oberflächen untersucht. Abb. 3.3 zeigt eine schematische Darstellung der atomaren Anordnungen für die ersten zwei Systeme, wie sie anhand von LEED Experimenten /34,35/ vorgeschlagen wurden. Die rekonstruierte Ir(100)-(1x5) Oberfläche sieht ähnlich aus wie die unrekonstruierte Ir(111) Oberfläche, und deshalb erwartet man innerhalb des vorliegenden Modells an diesen beiden Oberflächen dieselbe Rumpfniveaushiftung. Diese Vermutung wurde auch experimentell bestätigt /8/.

Vor Kurzem wurde an reinen und H-bedeckten W(100) Oberflächen die Rekonstruktion mit Hilfe der Rumpfniveaushiftungen untersucht /36/. An der reinen Oberfläche wurden zwei verschiedene Rumpfniveaushiftungen beobachtet, welche durch die Koexistenz rekonstruierter und nicht rekonstruierter Domänen erklärt wurden. Im Folgenden wird diskutiert, wie die beobachteten Spektren auch mit Hilfe von erster- und zweiter-Lage-Hiftungen in diesen beiden Domänen gedeutet werden können.

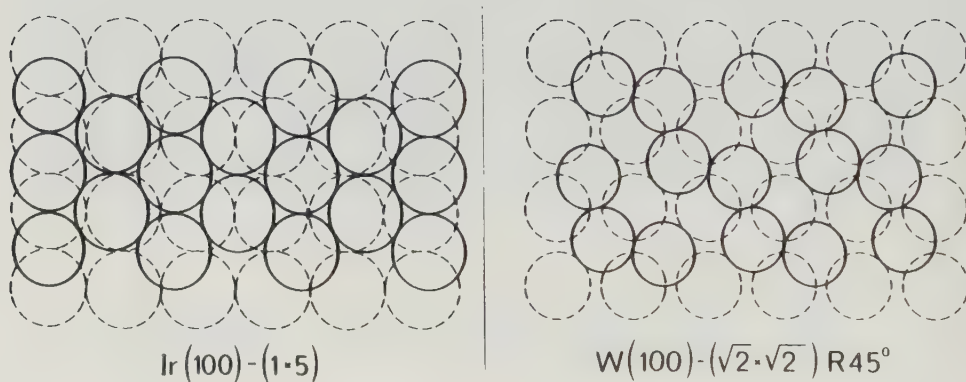


Abb. 3.3

Atomare Anordnung an den rekonstruierten  $\text{Ir}(100)-(1 \times 5)$  und  $\text{W}(100)-(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^\circ$  Oberflächen /34,35/.

An der reinen, unrekonstruierten Oberfläche beträgt  $\Delta Z_{\text{eff}}$  für die erste und die zweite Lage 4.6 bzw. 0.6 . Im Fall homogener Rekonstruktion ändern sich diese Werte zu  $\approx 4.2$  und  $\approx 1.0$  . Die resultierenden Rumpfniveau- Verschiebungen für die beiden Fälle sind in der Tabelle 3.3 gezeigt. Der gerechnete Wert für  $\Delta \epsilon_o$  stimmt gut überein mit der beobachteten Verschiebung /36/ von -0.35 eV. Jedoch ist unser Wert von  $\Delta \epsilon_o$  grösser als der beobachtete Wert /36/ von -0.13 eV.

Prinzipiell erwartet man von der Wasserstoff- Adsorption nach Gl. (2.32) einen Zusatzterm in der Rumpfniveau- Verschiebung. Die Situation ist in diesem Fall komplizierter, weil Wasserstoff die Überstruktur auf  $\text{W}(100)$  aufheben bzw. umbilden kann. Die Diskrepanzen zwischen berechneten und beobachteten Verschiebungen rühren wahrscheinlich von einer Vernachlässigung der zweiten Lage - Atome bei der Entfaltung der Spektren her.

Tabelle 3.3

Berechnete Rumpfniveau-Verschiebungen an der W(100) Oberfläche.  $\Delta_{C^{1,0(r)}}$  und  $\Delta_{C^{2,0(r)}}$  sind die Rumpfniveau-Verschiebungen für die Atome der ersten bzw. der zweiten Lage an der unrekonstruierten (rekonstruierten) Oberfläche.

| W(100)             | RUMPFNIVEAU-VERSCHIEBUNG (eV) |
|--------------------|-------------------------------|
|                    | Rechnung                      |
| $\Delta_{C^{1,0}}$ | -0.30                         |
| $\Delta_{C^{2,0}}$ | -0.04                         |
| $\Delta_{C^{1,r}}$ | -0.28                         |
| $\Delta_{C^{2,r}}$ | -0.07                         |

Schliesslich soll gezeigt werden, wie die vorgeschlagene Analyse der Rumpfniveau-Verschiebungen zur Klärung der atomaren Struktur an den (1x2) rekonstruierten (110) Oberflächen der späten 5d-Metalle Ir, Au und Pt /37-39/ beitragen kann. Verschiedene Modelle sind vorgeschlagen worden, um die Überstrukturen auf diesen Oberflächen zu erklären /40/. Die bekanntesten, anhand von LEED Daten vorgeschlagenen Modelle sind das "paired rows", "buckled surface" und das "missing row" Modell. Bisherige Experimente schienen das "missing-row" Modell zu bevorzugen /41/. Vor Kurzem jedoch wiesen Bonzel und Ferrer darauf hin, dass die langen Diffusionswege, welche zum Entfernen jeder zweiten Reihe auf der fcc(110) Oberfläche nötig sind, im Widerspruch stehen zur kurzen Zeitdauer für den Übergang  $Pt(110)-(1 \times 1) \rightleftharpoons (1 \times 2)$  /41/. Sie schlugen ein alternatives Modell vor /41/, bei dem das Hindernis der langen Diffusionswege behoben wurde. Die vier Modelle für die Pt(110)-(1x2) Rekonstruktion sind in Abb. 3.4 schematisch dargestellt.

Um die Rekonstruktion an der Pt(110) Oberfläche zu bestimmen, wurden mit Hilfe von Gl. (2.30) die erwarteten Rumpfniveau-Verschiebungen für die verschiedenen Rekonstruktionsmodelle berechnet /42/. Die Resultate sind in der Tabelle 3.4 summarisch dargestellt, zusammen mit den Charakteristika des kürzlich an Pt(110)-(1x2) beobachteten Rumpfniveau-Spektrums /43/. Die Geometrien für das "paired rows", "buckled surface" und das (relaxierte) "missing-row" Modell wurden durch eine R-Faktor LEED Analyse bestimmt /40/. Es wurde angenommen, dass die relativen Veränderungen der Bindungslängen auf den (1x2) rekonstruierten Ir und Pt(110) Oberflächen gleich sind. Da bisher keine detaillierte LEED Analyse für das Bonzel-Ferrer Modell vorliegt,

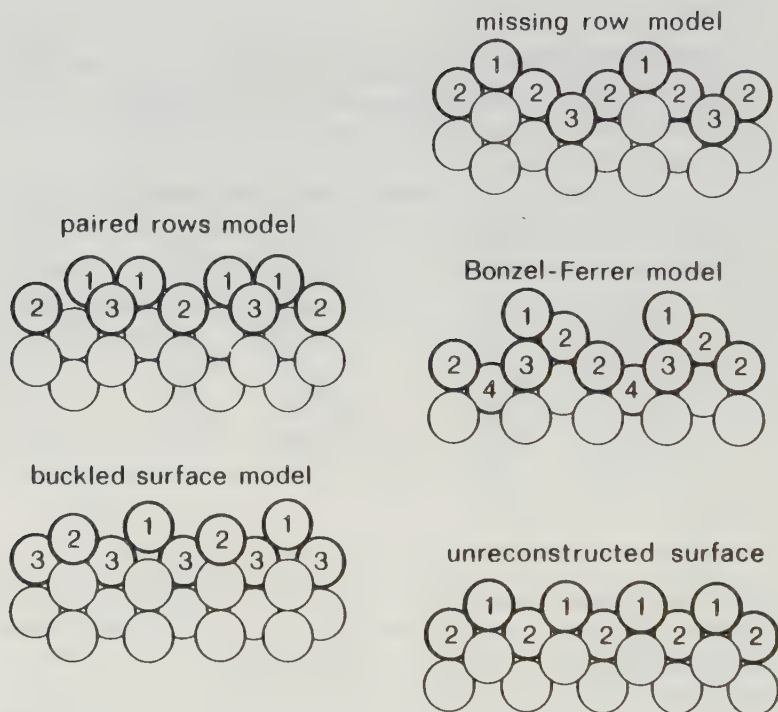


Abb. 3.4

Seitenansicht einer Anordnung harter Kugeln für die verschiedenen Modelle, welche die rekonstruierte Pt(110)-(1x2) und die unrekonstruierte Pt(110)-(1x1) Oberfläche beschreiben. Mit Hilfe von Zahlen werden die inäquivalenten Oberflächen-Atome unterschieden.

wurde bei der Rechnung die unrelaxierte Struktur /41/ angenommen. Die Bindungsenergien der Volumenatome wurden durch Verdampfungswärmen /33/ angenähert, welche für Pt und Au 5.86 eV bzw. 3.82 eV betragen.

Weil die elektronische Konfiguration an Pt und Au Oberflächen nicht genau bekannt ist, wurde in dieser Rechnung die Konfigurations-Verschiebung  $\Delta_{el-el}$  (vgl. (2.24)) nicht berücksichtigt. Solche Terme können durch einen Korrekturterm zu  $E_{coh}$  in (2.30) ausgedrückt werden. Obschon sie - insbesondere am Ende der Übergangsmetallreihen - die Grösse von  $\Delta_{el-el}$  beeinflussen /23/, fallen diese Korrekturen nach (2.30) im Quotienten zweier Rumpfniveau-Verschiebungen näherungsweise weg.

Tabelle 3.4

Resultate für die Rumpfniveau- Verschiebungen  $\Delta_C^S$  und die Oberflächenpeak- Intensitäten  $I_S$  im Photoemissions- Spektrum aufgrund verschiedener Rekonstruktionsmodelle.

| Modell für<br>Pt(110)-(1x2)    | $\Delta_C^S$ [eV] |           |           |           | $I_S$     |           |           |           |
|--------------------------------|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                                | Atom<br>1         | Atom<br>2 | Atom<br>3 | Atom<br>4 | Atom<br>1 | Atom<br>2 | Atom<br>3 | Atom<br>4 |
| paired rows                    | -0.44             | -0.08     | -0.07     |           | 0.5       | 0.25      | 0.25      |           |
| buckled surface                | -0.44             | -0.25     | -0.02     |           | 0.25      | 0.25      | 0.5       |           |
| missing-row<br>(relaxiert)     | -0.40             | -0.25     | -0.09     |           | 0.25      | 0.5       | 0.25      |           |
| missing-row<br>(unrelaxiert)   | -0.48             | -0.27     | -0.09     |           | 0.25      | 0.5       | 0.25      |           |
| Bonzel-Ferrer<br>(unrelaxiert) | -0.72             | -0.27     | -0.18     | -0.09     | 0.2       | 0.4       | 0.2       | 0.2       |
| unrekonstruiert                | -0.48             | -0.09     |           |           | 0.5       | 0.5       |           |           |
| Experiment                     | -0.55             | -0.21     |           |           | 1/3       | 2/3       |           |           |

a Ref. /43/

Aus dieser Tabelle muss geschlossen werden, dass in allen Rekonstruktions- Modellen im Wesentlichen nur die Atome 1 und 2 (vgl. Abb. 3.4) zu Rumpfniveau- Verschiebungen beitragen, welche grössenordnungsmässig mit den beobachteten Daten übereinstimmen. Wie oben erwähnt, hängt das Verhältnis zweier Rumpfniveau- Verschiebungen nur von der Geometrie ab. Es scheint also vernünftig, auch diese Daten mit den entsprechenden experimentellen Resultaten zu vergleichen. Solche Verhältnisse  $\Delta_C^S(1)/\Delta_C^S(2)$  für die Atome 1 und 2 sind in der Tabelle 3.5 angegeben.

Tabelle 3.5

Berechnete Rumpfniveau- Verschiebungen und -Intensitätsverhältnisse.

| Modell für<br>Pt(110)-(1x2)    | $\Delta_c^s(1) / \Delta_c^s(2)$ | $I_s(1) / I_s(2)$ |
|--------------------------------|---------------------------------|-------------------|
| paired rows                    | 5.5                             | 2                 |
| buckled surface                | 1.8                             | 1                 |
| missing-row<br>(relaxiert)     | 1.6                             | 0.5               |
| missing-row<br>(unrelaxiert)   | 1.8                             | 0.5               |
| Bonzel-Ferrer<br>(unrelaxiert) | 2.7                             | 0.5               |
| unrekonstruiert                | 5.3                             | 1                 |
| Experiment                     | $2.6 \pm 0.7$                   | 0.5               |

Zusätzliche wichtige Informationen bezüglich Rekonstruktion können aus Rumpfniveau- Spektren beim Vergleich der relativen Intensitäten erhalten werden. Unter der vernünftigen Annahme gleicher Photoionisations- Matricelemente für verschiedene Oberflächenatome ist nach (2.49) die relative Peakintensität proportional zur relativen Häufigkeit solcher Atome an der Oberfläche. Diese relativen Intensitäten  $I_s$ , auf 1 normiert, und ihre Verhältnisse sind in den Tabellen 3.4 und 3.5 angegeben, zusammen mit dem experimentell beobachteten Intensitätsverhältnis.

Aus dem Vergleich der beobachteten und berechneten Intensitäts- Verhältnisse in der Tabelle 3.5 scheinen das "Bonzel-Ferrer" oder das "missing-row" Modell die atomare Struktur an der Pt(110)-(1x2) Oberfläche zu beschreiben, während die anderen Modelle ausscheiden. Eine Entscheidung zwischen dem "missing-row" und dem "Bonzel-Ferrer" Modell ist wegen der experimentellen Ungenauigkeit nicht möglich. Weiter ist zu bedenken, dass eine zusätzliche Unordnung an der Oberfläche (z.B. durch Bildung von Stufen), welche in der Rechnung nicht berücksichtigt wurde, das Rumpfniveau- Spektrum durch neue Zwischenzustände beeinflussen kann.

### 3.1.3. Adsorbat - bedeckte Oberflächen

-----

Die Rumpfniveau-Verschiebung  $\Delta_c^s(Z;ads)$  an Adsorbat-bedeckten Oberflächen wird nach (2.32) auf die Verschiebung  $\Delta_c^s(Z)$  an der unbedeckten Oberfläche und einen durch (2.33) definierten Adsorbatterm  $\Delta_c^a$  zurückgeführt. Unter Verwendung vorher berechneter Werte für  $\Delta_c^s(W)$  und  $\Delta_c^s(Ta)$  (vgl. Tabelle 3.1) und tabellierter Werte für Chemisorptionsenergien /44/ wurden mit Hilfe von (2.32) Rumpfniveau-Verschiebungen an Wasserstoff- bedeckten ( $\theta = 1$ ) Ta(111) und W(111) Oberflächen berechnet.

Die in Tabelle 3.1 präsentierten Resultate zeigen eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten. An diesen offenen Oberflächen kann der Wasserstoff wegen seiner geringen Grösse in die Oberflächen- Lage eindringen /45/. Deshalb wurde seine Wechselwirkung mit den Atomen der obersten und der zweiten Lage gleich angenommen bei der Berechnung von  $\Delta_c^a$  in der Tabelle 3.1.

Was die Veränderung der Rumpfniveau- Verschiebung als Funktion der Bedeckung anbelangt, erwartet man aus Gl. (2.33) eine lineare Abhängigkeit. Auf der anderen Seite ist die Adsorptionsenergie selbst bedeckungsabhängig. Bei höheren Bedeckungen kommen Adatom-Adatom Wechselwirkungen ins Spiel, welche zu quadratischen und höheren Termen in  $\Delta_c^a$  führen und eine nichtlineare Bedeckungsabhängigkeit von  $\Delta_c^s$  verursachen. Dieses nichtlineare Verhalten wurde kürzlich an H/W(111) beobachtet /46/.

Im weiteren erwartet man im Fall einer Inselbildung bei niedrigen Bedeckungen mindestens zwei Rumpfniveau-Verschiebungen. Die einen stammen von bedeckten und die anderen von unbedeckten Oberflächenatomen. Weil die Rumpfniveau-Verschiebungen eine signifikante Änderung durch Adsorbatatome erfahren, können entsprechende Experimente zusätzliche Informationen zu LEED-Daten über die Oberflächenstruktur liefern.

### 3.1.4. Oberflächen gemischt-valenter Metalle

-----

An Metallen mit Oberflächen- Valenzübergängen ist die Oberflächen- Rumpfniveauverschiebung durch (2.36) gegeben. Im Falle von  $YbAl_2$  /18/ nehmen wir an, dass die Yb- Valenz 2.4 im Volumen und 2 an der Oberfläche beträgt /47/. Die Bandstruktur von  $YbAl_2$  wird weiter als ähnlich zu  $YAl_2$  angenommen, für welches augmented-plane-wave (APW) Rechnungen vorliegen /48/. Wir gehen demnach davon aus, dass das Al 3s Band voll ist und dass die Yb 6s- Elektronen mit den p-Elektronen von Al zu einem teilweise gefüllten Band mit einer Bandbreite in der Grössenordnung von 13 eV hybridisieren. Eines der Yb 4f- Elektronen besetzt teilweise das Yb 5d Band, und für die d-Bandbreite vom metallischen Yb wird 7 eV angesetzt /49/. Im Rahmen der

"equivalent cores" Näherung wird ein Yb Atom mit einem Rumpfloch mit einer Lu- Verunreinigung gleichgesetzt. Im weiteren benützen wir  $N_{5d}^s = 0$ ,  $N_{6d}^b = 0.4$  und  $N_{sp}^b = N_{sp}^s = 3$  im Anfangszustand. Im Endzustand füllt die elektronische abschirmende Ladung die sp- und d- Bandzustände, welche rigide nach unten verschoben werden. Man erhält

$$N_{\alpha}^{s(b)}(z^*) = N_{\alpha}^{s(b)}(z) + \frac{1}{1 + \gamma_{\alpha}} \quad (3.1)$$

mit

$$\gamma_{5d} = \frac{N_{sp}^0}{N_{5d}^0} \frac{W_{5d}}{W_{sp}} \quad , \quad \gamma_{sp} = \frac{N_{5d}^0}{N_{sp}^0} \frac{W_{sp}}{W_{5d}} \quad .$$

In diesen Ausdrücken gewichtet  $\gamma_{\alpha}$  die Aufteilung der abschirmenden Ladung auf die sp und d Zustände je nach der Bandbreite und der maximalen Besetzung. An der (100) Oberfläche beträgt  $Z_s = 9$ ,  $Z_b = 12$ , und für die Coulombintegrale benützen wir  $U_{ff} = 6 \text{ eV} / 50/$ ,  $U_{ss} = 3 \text{ eV} / 51/$  und  $U_{dd} = 2 \text{ eV} / 52/$ . Die interband Coulombintegrale  $U_{ci}$  werden durch das geometrische Mittel  $(U_{cc} U_{ii})^{1/2}$  approximiert. Mit diesen Werten erhalten wir an der YbAl<sub>2</sub> Oberfläche eine Rumpfniveau- Verschiebung

$$\Delta_c^s(\text{Yb}4f; \text{YbAl}_2) = 1.35 \text{ eV}$$

zu höherer Bindungsenergie. Dieses Resultat stimmt vernünftig gut mit dem experimentellen Wert /47/  $\Delta_c^f(\text{exp}) = 0.92 \text{ eV}$  überein. Der berechnete Wert geht wesentlich auf die direkte Coulombwechselwirkung  $U_{4f6d}$  zurück, welche die 4f Niveaus aufgrund der Yb- Valenzunterschiede zwischen dem Volumen und der Oberfläche um 1.3 eV zu höherer Bindungsenergie hin verschiebt. Einen zusätzlichen Korrekturterm zu  $\Delta_c^s$  erhält man hauptsächlich aufgrund der unterschiedlichen 5d- Kohäsion im Volumen und an der Oberfläche.

### 3.2. Oberflächen von Metall-Legierungen

Wie im Kapitel 2.1.5.2. gezeigt wurde, ist die durch (2.40) gegebene Oberflächen- Rumpfniveaushift  $\Delta E_C^S(A)$  in der Legierung  $A_xB_{1-x}$  zweier benachbarter Elemente gleich der Segregationswärme  $Q_{seg}(B)$  des Elementes B. Die Analyse der Rumpfniveau- Verschiebungen liefert also wertvolle Hinweise über das Segregationsverhalten an unbedeckten und über dessen Änderungen an Adsorbat- bedeckten Legierungsoberflächen.

Da zur Zeit keine experimentellen Rumpfniveau- Verschiebungsdaten vorliegen, sagen wir sie stattdessen aufgrund von Segregationsrechnungen voraus. Die Resultate für die  $Cu_{1-x}Ni_x$  und  $Ag_{1-x}Pd_x$  Legierungen sind in Abb. 3.5 gezeigt. Die Oberflächenenergien wurden im regulären Lösungsmodell berechnet, wobei die Änderung des regulären Lösungsparameters mit der Konzentration berücksichtigt wurde /27/.

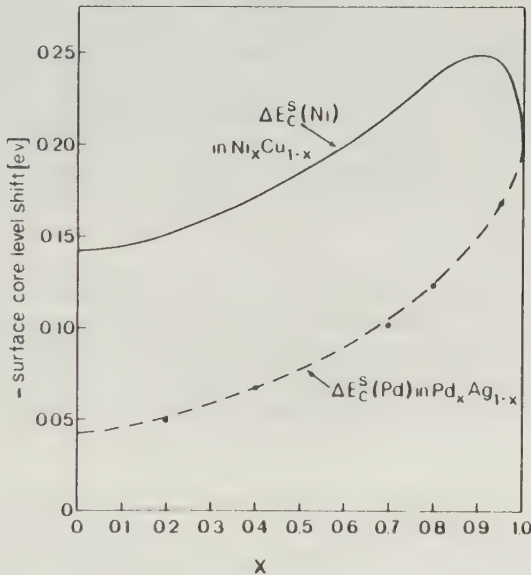


Abb. 3.5

Berechnete Rumpfniveau- Verschiebungen  $\Delta E_C^S(Ni)$  and der (111) Oberfläche der  $CuNi$  Legierungen bei 773 K und  $\Delta E_C^S(Pd)$  in einer polykristallinen  $AgPd$  Legierung bei 975 K.

Im Falle der  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$  Legierung wurde die Oberflächenkonzentration an den obersten Lagen mit Hilfe dieser konzentrationsabhängigen Segregationswärme  $Q_{\text{seg}}$  bestimmt. Die so berechneten Resultate werden in Abb. 3.6 gezeigt und stimmen sehr gut mit der experimentell beobachteten /53/ Oberflächenzusammensetzung überein.

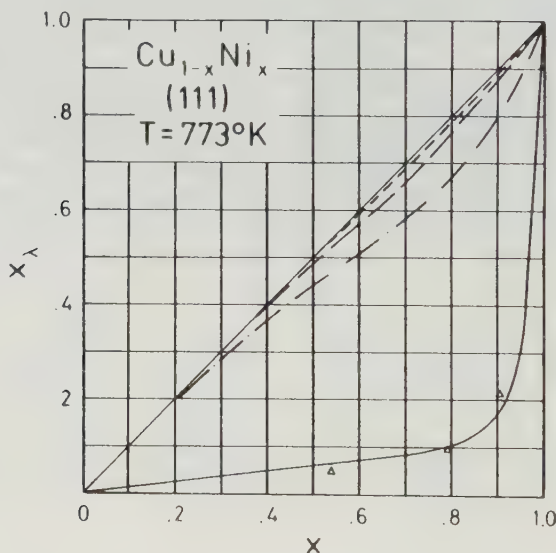


Abb. 3.6

Oberflächenkonzentration  $x_\lambda$  für verschiedene Oberflächenebenen  $\lambda$  in Abhängigkeit von der Nickel-Konzentration im Volumen der  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$  Legierungen /25/.  $\lambda = 0$  bezeichnet die oberste Lage (durchgezogene Linie), deren Konzentration  $x_s$  experimentell bestimmt wurde.  $\Delta$  bezeichnen die experimentellen Datenpunkte von /53/.

Ähnlich wurden die Rumpfniveau-Verschiebungen für Pd an  $\text{Pd}_x\text{Ag}_{1-x}$  Oberflächen bestimmt. Die Oberflächenzusammensetzung dieser Legierungen wurde Auger-Spektroskopie Experimenten /54/ bei 975 K entnommen. Da in diesen Legierungen Cu bzw. Ag an die Oberfläche segregiert, ist die Rumpfniveau-Verschiebung im ganzen Konzentrationsbereich negativ.

In sehr verdünnten Legierungen  $\text{A}_x\text{B}_{1-x}$  gilt

$$\lim_{x \rightarrow 1} \Delta_C^S(\text{A}; \text{A}_x\text{B}_{1-x}) = \Delta_C^S(\text{A}; \text{A}) \quad (3.2)$$

und andererseits mit (2.40)

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow 1} \Delta_c^S(A; A_x B_{1-x}) &= E_S(B; A) - E_S(A; A) \\ &= Q_{\text{seg}}(B). \end{aligned} \quad (3.3)$$

Mit anderen Worten, die Oberflächen- Rumpfniveaushiftung am reinen Metall A beschreibt die Segregationswärme einer B-Verunreinigung in A.

Kürzlich durchgeführte Messungen an der Pt(111) Oberfläche ergaben  $\Delta_c^S(\text{Pt}(111))_{\text{exp}} = -0.4 \text{ eV} / 55\%$ . Dies deutet richtigerweise auf eine Au-Segregation an Oberflächen verdünnter  $\text{Pt}_{1-x}\text{Au}_x$  Legierungen hin /28/.

An CO-bedeckten Oberflächen wird diese Verschiebung durch den in (2.33) definierten Adsorptionsterm  $\Delta_c^A$  modifiziert. Unter Zuhilfenahme gemessener CO-Chemisorptionsenergien an Pt und Au /28,44/ erhält man schätzungsweise  $\Delta_c^A(\text{Pt}(111)+\text{CO}) = 1.2 \text{ eV}$ . Mit (2.32) ergibt sich

$$\Delta_c^S(\text{Pt}; \text{Pt}(111)+\text{CO}) = +0.8 \text{ eV}$$

in ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert  $\Delta_c^S(\text{Pt}; \text{Pt}(111)+\text{CO})_{\text{exp}} = +0.8 \text{ eV} / 55\%$ . Ähnliche Messungen an der (110) Oberfläche einer  $\text{Pt}_{0.98}\text{Cu}_{0.02}$  Legierung ergaben eine Rumpfniveau-Verschiebung  $\Delta_c^S(\text{Pt}; \text{PtCu}(110)) = -0.35 \text{ eV}$  an der reinen und  $\Delta_c^S(\text{Pt}; \text{PtCu}(110)+\text{CO}) = +0.71 \text{ eV}$  an der CO-bedeckten Oberfläche /56/. Wegen möglicher Cu-Segregation zur Oberfläche wird  $\Delta_c^A$  betragsmäßig geringer und beträgt schätzungsweise  $\approx -1 \text{ eV}$ . Die Pt-Rumpfniveaushiftung an einer CO-bedeckten PtCu(110) Oberfläche ergibt sich nun zu

$$\Delta_c^S(\text{Pt}; \text{PtCu}(110)+\text{CO}) \approx +0.65 \text{ eV}$$

in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert  $+0.71 \text{ eV}$ . Der Vorzeichenwechsel in der Rumpfniveau-Verschiebung deutet auf eine (durch Gl. (2.45) beschriebene) Chemisorptions-induzierte Änderung im Segregationsverhalten der  $\text{Pt}_{1-x}\text{Au}_x$  Legierungen /28/, die zur Oberflächensegregation von Pt führt.

### 3.3. Oberflächen gemischt-valenter Halbleiter und Isolatoren

Gemischt- valente Substanzen bilden ein stets aktuelles Forschungsgebiet der Festkörperphysik. Aus der Analyse der Oberflächen- Rumpfniveaushiftungen nach den im Kapitel 2.1.4. hergeleiteten Formeln erhofft man sich neue Informationen über die Valenz und die Abschirmung geladener Verunreinigungen an Oberflächen gemischt- valenter Halbleiter wie  $\text{ImTe}$  und  $\text{Im}_x\text{Se}$ . Am Beispiel von  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  wird weiter untersucht, wie sich der Y-konzentrationsabhängige Metall - Halbleiter Übergang in  $\Delta_c^S$  widerspiegelt.

#### 3.3.1. Oberflächen von $\text{ImTe}$ und $\text{Im}_x\text{Se}$

Zuerst berechnen wir  $\Delta_c^S$  an der (100) Oberfläche des homogen divalenten Halbleiters /57/  $\text{ImTe}$  mit NaCl Struktur /18/. Laut Experiment /58/ liegt das Im 4f Niveau etwa 0.3 eV unterhalb der unteren Kante des Leitungsbandes. Da die 6s und 5d Bänder fast leer sind, ist  $\Delta_e \approx 0$  und das 4f Loch wird nur durch dielektrische Polarisation abgeschirmt. In diesem Fall ist  $\Delta_c^S \approx \Delta_H$  und  $\Delta_H$  ist durch (2.18)-(2.20) gegeben. Wir benutzen  $Z_s=5$ ,  $Z_b=6$ ,  $\alpha_b=1.748$  ( $=\alpha(\text{NaCl})$ ),  $\alpha_{2d}=1.615$  ( $=\alpha(\text{NaCl}-(100))$ ) /59/,  $r(Z^*) = r(Z) = 3.17 \text{ \AA}$ , und  $B(Z^*) = B(Z) = 3.8 \cdot 10^{11} \text{ dyn cm}^{-2}$  /60/. Da die 4f- Abschirmung ausschliesslich durch dielektrische Polarisation stattfindet, wird  $Q_{b(s)}^{(b)}$  nach (2.21) und (2.22) mit  $N_b = N_s = 0$  und  $S_b = S_s = 1$  berechnet. Für die Berechnung von  $\epsilon_\infty$  nach (2.23) wird  $R \lesssim 1\%$  angenommen /58/. Die berechnete Oberflächen- Rumpfniveaushiftung /18/

$$\Delta_c^S(\text{Im}; \text{ImTe}) \approx 0.45 \text{ eV}$$

stimmt gut mit kürzlich veröffentlichten UPS- Messungen /57/ überein, die  $\Delta_c^S(\text{expt}) = 0.41 \text{ eV}$  liefern.

Im weiteren wird  $\Delta_c^S$  für gemischtvalente  $\text{Im}_x\text{Se}$  Verbindungen berechnet ( $0.87 \leq x \leq 1.05$ ), wo die beiden Terme  $\Delta_e$  und  $\Delta_H$  zur Rumpfniveau- Verschiebung beitragen, da die 6s und 5d Bänder nur teilweise gefüllt sind. Die in der Rechnung benutzten Werte für  $N_{5d}^{(b)}(x)$ ,  $\bar{v}_s(x)$  und  $\bar{v}_b(x)$  sind in Abb. 3.7 gezeigt /57,61,62/.

Im gesamten betrachteten Konzentrationsbereich wird die Oberflächenvalenz von Im  $\bar{v}_s = 2$  angenommen /57/. Für  $0.87 \leq x \leq 1.05$  erhält man

$$N_{5d}^{(b)}(x) = x(\bar{v}_{b(s)}(x) - 2) + 2(x-1)\theta(x-1). \quad (3.4)$$

Im ersten Term wird berücksichtigt, dass Im 4f Elektronen das Im 5d Band füllen. Das Im 5d Band wird weiter durch überschüssige Im 6d Elektronen gefüllt, die für  $x > 1$  nicht mehr im Se 4p Band untergebracht werden können. Dies wird im zweiten Term beschrieben, wo  $\theta$  die Einheits- Stufenfunktion bedeutet. Weiter

ist  $N_{5d}^{b(s)}(Z^*) = 0/20/$ , da  $N_{5d}^{b(s)}(x) < 1$ , und  $W_{5d} = 2.5$  eV (nur der 29. Anteil des Bandes /63/). Um den Konfigurationsbeitrag  $4eI-eI$  auszurechnen, benützen wir  $U_{ff} = 5.3$  eV /63/,  $U_{dd} = 3$  eV /52/, und  $U_{fd} = (U_{ff} \cdot U_{dd})^{1/2}$ . Mit diesen Werten für die verschiedenen Parameter und Gl. (2.15)-(2.17) erhält man für  $4e(x)$  die in Abb. 3.8 gezeigten Resultate.

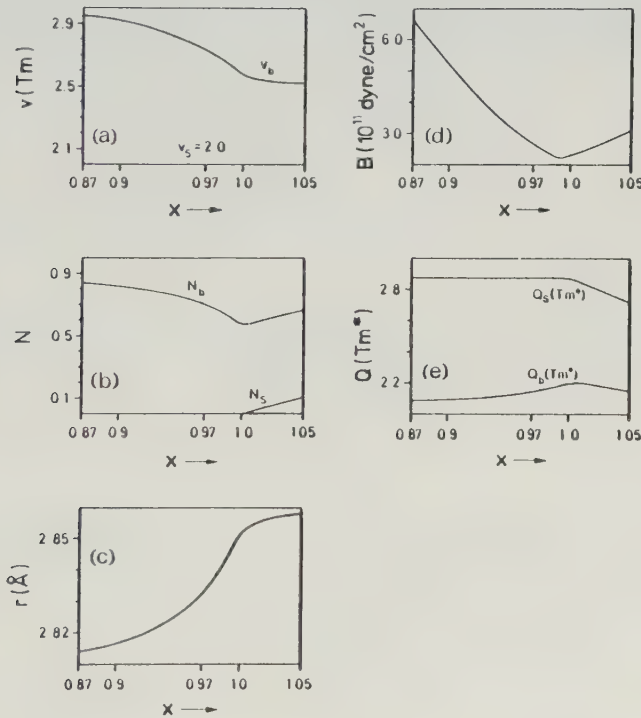


Abb. 3.7

(a) mittlere Valenz  $\bar{v}_{b(s)}$ , (b) Besetzungszahl  $N_{b(s)}$  des (5d,6s) Bandes, (c) nächster-Nachbar Abstand  $r(x)$ , (d) inverser Kompressionsmodul  $B(x)$  und (e) die Endzustandsladungen  $Q_{b(s)}(Tm^*)$  für  $Tm_xSe$  /18/.

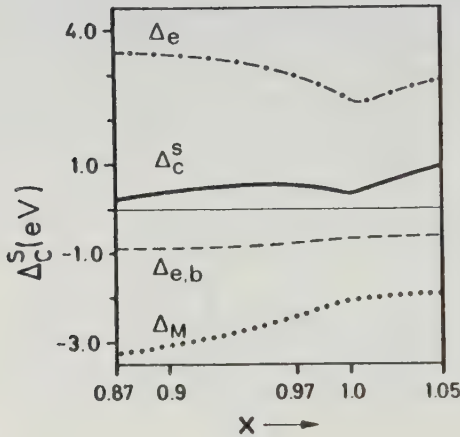


Abb. 3.8

Numerische Resultate für  $\Delta_C^S(x)$  in  $\text{Im}_x\text{Se}$ .  $\Delta_e$  und  $\Delta_H$  bezeichnen die elektronische bzw. die Madelung-Verschiebung, und  $\Delta_{e,b} = \Delta_e - \Delta_{el-el}$ .

Bei der Berechnung der Madelung-Verschiebung  $\Delta_H$  werden experimentelle Daten für  $B(x)$  und  $r(x)$  /61,64/ und die durch Interpolation experimenteller Resultate in Abb. 3.7c und 3.7d erhaltenen Werte verwendet. Die Endzustandsladungen  $Q_b(s)$  ( $\text{Im}^*$ ) sind dann durch (2.21) und (2.22) gegeben. Der Wert von  $\epsilon_\infty$  wird als gleich angenommen wie im Falle von  $\text{ImTe}$ . Für  $S_s = 1$  und  $S_b(x=1) = 0.61$  erhält man analog wie bei  $\text{ImTe}$  die Verschiebung  $\Delta_C^S(x=1) = 0.32$  eV zu grösserer Bindungsenergie, was auch beobachtet wurde /57/. Für andere Zusammensetzungen wird  $S_b(x)$  linear interpoliert zwischen  $S_b(x=0) = 1$  für das halbleitende Se, und zwischen  $S_b(x=1)$ , was die Beziehung  $S_b(x) = 1 - 0.39 x$  ergibt. Bei der Berechnung von  $\Delta_H$  wird berücksichtigt, dass die Konzentration der Leitungselektronen mit wachsendem  $x$  zunimmt /63/. Die Resultate für  $\Delta_H$  sind in Abb. 3.8 gezeigt. Aus  $\Delta_e$  und  $\Delta_H$  Daten erhält man schliesslich die Oberflächen-Rumpfniveaushiftung  $\Delta_C^S(x)$ , die ebenfalls in Abb. 3.8 gezeigt ist.

### 3.3.2. Oberfläche von $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$

Im Folgenden wird im Rahmen des gleichen Formalismus die Oberflächen- Rumpfniveaushiftung  $\Delta_{\text{S}}^{\text{b}}$  in  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  berechnet /20/. Dieses interessante System zeigt zusätzlich zu einem Oberflächen- Valenzübergang einen Metall - Halbleiter Übergang als Funktion der Y- Konzentration  $x$  /65/.

Bei der Berechnung der Besetzungszahlen des 5d Bandes  $N^{\text{b(s)}}(x)$  wird der aufgrund der 4f-5d Hybridisierung auftretende Ladungsübertrag berücksichtigt, die die Valenz von Sm ändert. In der Legierung nehmen wir nun für die Sm und Y d- Elektronen ein gemeinsames d- Band an. Dann beträgt die vom ursprünglich zweiwertigen Sm stammende d- Bandbesetzung  $N = v-2$ . Andererseits wird jedes Y Atom ein Elektron ins d- Band liefern. Demnach sind die mittleren Besetzungszahlen gegeben durch

$$N^{\text{b}}(x) = (1-x)(v_{\text{b}}(x) - 2) + x, \quad (3.5a)$$

$$N^{\text{s}}(x) = (1-x)(v_{\text{s}}(x) - 2) + x. \quad (3.5b)$$

Experimentelle Daten für die Volumenvolenz  $v_{\text{b}}$  /66/ sind in Abb. 3.9a gezeigt. Man beachte die sprunghafte Valenzänderung beim Metall - Halbleiter Übergang bei  $x=0.15$ .

An der Sm- Metalloberfläche wurde eine Verschiebung der 4f Niveaus zu grösserer Bindungsenergie hin beobachtet. Dies legt es nahe, einen zweiwertigen Zustand von Sm an dieser Oberfläche zu vermuten /67-70/. Dieselbe 4f- Verschiebung wurde in  $\text{SmS}$  und in  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  bei kleinen Y- Konzentrationen beobachtet /68/ und wir nehmen deshalb auch hier ein zweiwertiges Oberflächen- Sm an. Deshalb stammt die d- Band Besetzung  $N^{\text{s}}(x)$  an der Oberfläche allein von Y Atomen. Die mittels (3.5) berechneten  $t_{2\frac{1}{2}}$ - Unterband Besetzungszahlen  $N^{\text{b(s)}}(x)$  sind in Abb. 3.9b gezeigt.

Im angeregten  $\text{Sm}^*$  Atom bleibt nach der Emission des 4f Elektrons ein Rumpfloch zurück. Wegen der geringen Leitfähigkeit im unteren Konzentrationsbereich werden nur die lokal vorhandenen d Elektronen partiell das Loch abschirmen. Diese Elektronen können in einem lokalisierten Exziton- ähnlichen Zustand eingefangen werden, oder das 4f Loch teilweise auffüllen. Im Endzustand ist deshalb die d- Bandbesetzung  $N^{\text{b(s)}}(x) = N^{\text{s(s)}}(x) = 0$  und liefert keinen Beitrag zur metallischen Bindung. Um die elektronische Verschiebung nach (2.15) und (2.35) zu berechnen, benutzen wir die Koordinationszahlen  $Z_{\text{S}}=5$  und  $Z_{\text{b}}=6$  für die (100) Oberfläche von  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ .

Da die d- Besetzung  $N^{\text{b(s)}}(x)$  immer kleiner ist als 1 (Abb. 3.9b), ist die Endzustandsabschirmung unvollständig. Die überschüssige Ladung  $(1-N^{\text{b(s)}})$  wird zusätzlich durch direkten Ladungsübertrag aus der Umgebung und durch dielektrische Polarisation abgeschirmt, was durch Gl. (2.22) beschrieben ist. Ist die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{\infty}$  nicht bekannt, wird (2.21) und (2.22b,c) modifiziert zu

$$Q^b(Sm^*) = Q(Sm) + \tilde{S}_b(1 - N^b), \quad (3.6a)$$

$$Q^s(Sm^*) = Q(Sm) + \tilde{S}_s(1 - N^s) \quad (3.6b)$$

für  $N^{b(s)} \leq 1$ .

In den Grenzfällen eines Isolators und eines Metalls beträgt  $\tilde{S} = 1$  bzw.  $\tilde{S} = 0$ .

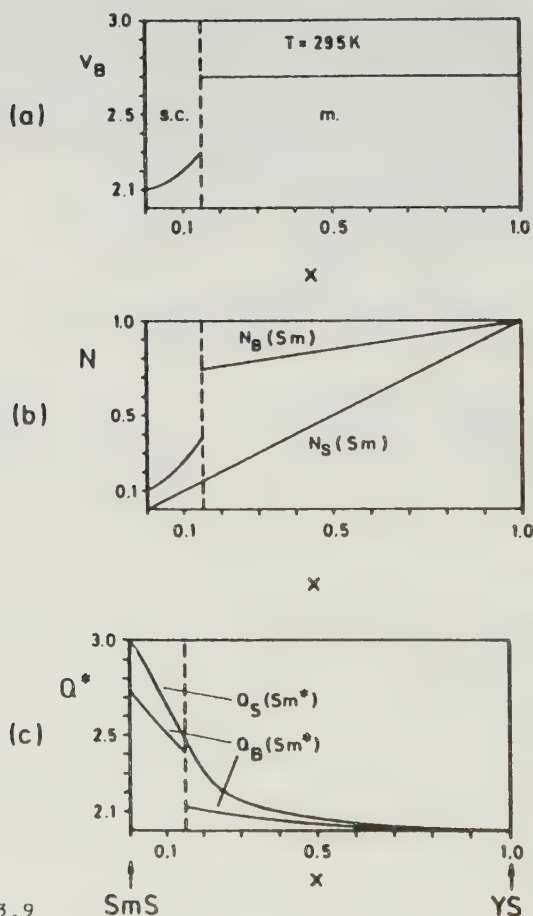


Abb. 3.9

(a) Experimentelle Werte für die Valenz  $v_B(x)$  im Volumen von  $Sm_{1-x}Y_xS$  aus Ref. /66/ (Zimmertemperatur- Daten). (b) Grundzustands-  $t_{2g}$  Besetzungszahlen  $N^{b(s)}(Sm)$  nach Gl. (3.5). (c) Endzustandsladung  $Q^{b(s)}(Sm^*)$  nach Gl. (3.6).

Da es keinen einfachen Weg gibt, die Abschirmparameter  $\tilde{S}$  zu bestimmen, werden die an experimentelle Werte /65/ angepasst. Dieses Vorgehen bestimmt diese Werte jedoch nicht eindeutig. Auf der anderen Seite hängen aber die in Abb. 3.9c gezeigten Endzustandsladungen  $Q^{b(s)}(Sm^*)$  nicht stark von dieser Unsicherheit ab, da in Gl. (3.6a,b) die  $\tilde{S}$ -Werte nur die kleinen Überschussladungen  $(1-N^{b(s)})$  gewichten.

Experimentelle Daten für den konzentrationsabhängigen inversen Kompressionsmodul  $B(x)$  /71/ und den nächsten-Nachbar Abstand  $r(x)$  /66/ im Grundzustand sind in Abb. 3.10 gezeigt. Im angeregten Zustand erwarten wir keine Änderungen des nächsten-Nachbar Abstands oder des inversen Kompressionsmoduls und setzen  $r^*(x) = r(x)$  und  $B^*(x) = B(x)$ . Die Breite des  $t_{2g}$ -Unterbandes von  $Sm_{1-x}Y_xS$  wurde durch lineare Interpolation zwischen derjenigen von  $SmS$  (1.75 eV) und  $YS$  (3.0 eV) bestimmt /72/.

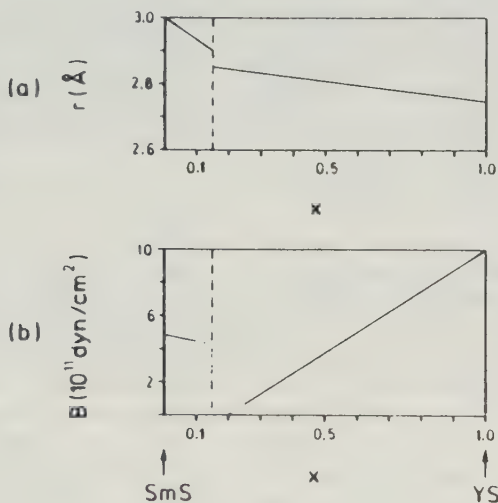


Abb. 3.10

- (a) Nächster- Nachbar Abstand  $r(x)$  in  $Sm_{1-x}Y_xS$  aus Ref. /66/.
- (b) Inverser Kompressionsmodul  $B(x)$  in  $Sm_{1-x}Y_xS$  aus Ref. /71/.

Somit kann der elektronische Beitrag  $\Delta_e$  zu  $\Delta_{\tilde{S}}^{\xi}(x)$  nach (2.15), (2.35) und die Madelung-Verschiebung  $\Delta_M$  mittels (2.19) und (2.20) bestimmt werden. Die Resultate sind in Abb. 3.11a gezeigt. Nach unseren Rechnungen weist die Rumpfniveau-

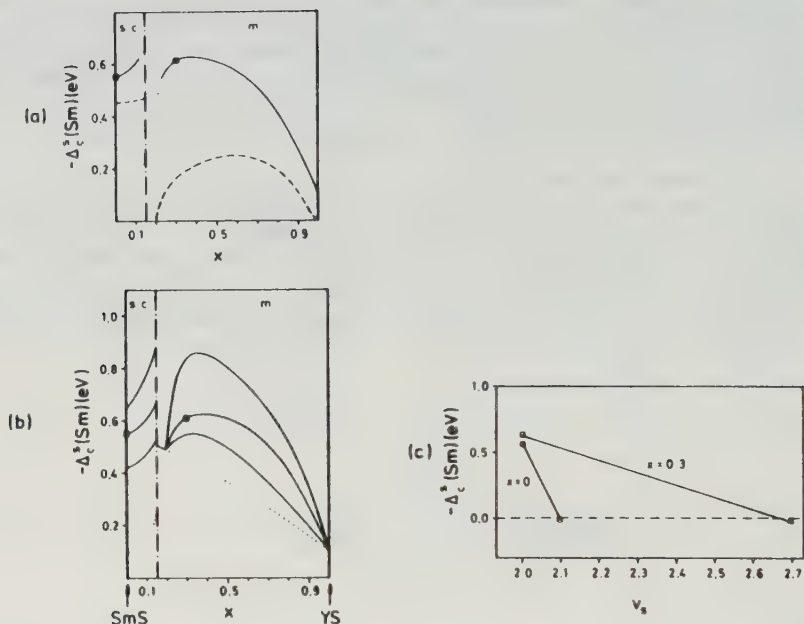


Abb. 3.11

(a) Numerische Resultate für die Oberflächen- Rumpfniveauverschiebung  $\Delta E^S(\text{Sm})$  in  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  (durchgezogene Linie), den elektronischen Beitrag  $\Delta E$  (punktierter Linie) und den Madelung- Beitrag  $\Delta H$  (gestrichelte Linie). Geschlossene Quadrate bezeichnen beobachtete Sm 4f- Verschiebungen (vgl. Ref. /65/).

(b)  $\Delta E^S(\text{Sm})$  für drei verschiedene Parameterpaare  $\tilde{S}_b, \tilde{S}_s$  (durchgezogene Linien). Die an experimentelle Daten angepasste Kurve wurde (a) entnommen. Die elektronische Verschiebung  $\Delta E$  (punktierter Linie) hängt nicht von  $\tilde{S}_b, \tilde{S}_s$  ab.

(c) Abhängigkeit der Rumpfniveau- Verschiebung  $\Delta E^S(\text{Sm})$  von der Oberflächenvalenz  $v_s$ , die als freier Parameter benutzt wird. Die Abschirmparameter  $\tilde{S}_{b(s)}$  wurden für jede Y-Konzentration konstant gehalten. Geschlossene Quadrate und Dreiecke bezeichnen experimentelle Daten aus Ref. /65/ bzw. die erwarteten Verschiebungen für die gleiche Valenz an der Oberfläche und im Volumen.

Verschiebung am Metall- Halbleiter Übergangspunkt ( $x=0.15$ ) eine starke Variation auf. In Abb. 3.11b wird die Abhängigkeit der Rumpfniveau- Verschiebung von den Abschirmparametern  $\tilde{S}$  demonstriert. In Abb. 3.11c wird schliesslich die Abhängigkeit von  $\Delta E^S$  von der Oberflächenvalenz untersucht. In Abwesenheit eines Oberflächen- Valenzübergangs erwartet man nach diesen Resultaten keine Oberflächen- Rumpfniveauverschiebung.

### 3.4. Adsorbate

Bei der Adsorption von Atomen und Molekülen an Metalloberflächen geht die bezüglich der freien Spezies auftretende, durch (2.46) definierte Rumpfniveau- Verschiebung  $A_c$  einerseits auf die Änderung des Bezugsniveaus von  $E_V$  zu  $E_F$ , andererseits aber auf die direkte Adsorbat- Substrat Wechselwirkung zurück. Um neue Informationen über diese Wechselwirkung zu erhalten, werden im Folgenden in Zersetzungsprodukten von  $NH_3$  auf W(110) und in CO auf verschiedenen Übergangsmetall- Oberflächen die Rumpfniveau-Bindungsenergien  $E_B$  berechnet und in Halogenen auf Fe(100) die durch (2.46) definierten Rumpfniveau- Verschiebungen  $A_c$  bestimmt.

#### 3.4.1. N - Verbindungen auf W(110)

-----

Während der dissoziativen  $NH_3$ - Adsorption auf der W(110) Oberfläche wurden Verschiebungen der N1s- Bindungsenergie beobachtet, die verschiedenen Zwischenprodukten der  $NH_3$ - Zersetzungsreaktion zugeordnet wurden /29/. Im Folgenden werden nun die Bindungsenergien  $E_B$  (N1s;N-R/W) in diesen verschiedenen Zersetzungsprodukten N-R nach Gl. (2.47) berechnet /29/.

Für den Fall vollständiger Endzustandsabschirmung können die molekularen Dissoziationsenergien  $D$ , das Ionisationspotential  $I$  und die Rumpfniveau- Bindungsenergie  $E_B$  im freien Atom tabellierten Werten für freie Moleküle entnommen werden. Zusätzlich werden Daten für die Adsorptionsenergie benötigt. Da während des XPS Prozesses keine atomare Umordnung stattfindet (Franck- Condon Prinzip), muss die Chemisorptionsenergie im Endzustand für die Anfangszustandsgeometrie bestimmt werden. In den betrachteten Systemen hängt jedoch die Chemisorptionsenergie nicht stark von der Geometrie ab und wird deshalb durch den Grundzustandswert angenähert.

Liegt eine unvollständige Endzustandsabschirmung vor ( $\alpha < 1$ , vgl. Kapitel 2.1.5.4.), können Dissoziationsenergien mittels eines Gasphasen- Born-Haber Zyklus aus tabellierten Bindungs- und Ionisationsenergien bestimmt werden. Die Chemisorptionsenergie teilweise geladener Spezies kann aus der Chemisorptionsenergie neutraler Adsorbate und aus der Wechselwirkung einer Punktladung mit der Jellium- Oberfläche /73/ abgeschätzt werden.

Um Gl. (2.47) quantitativ auszuwerten, sind in der Tabelle 3.6 thermodynamische Daten zusammen mit den vorausgesagten und gemessenen Rumpfniveau- Bindungsenergien zusammengetragen. Die N1s Bindungsenergie im freien Stickstoffatom wurde zu  $E_B$  (N1s;N) = 411.0 eV bestimmt via einen unabhängigen Born- Haber Zyklus mit einem  $N_2^+ - NO^+$  Rumpfaustausch, unter Verwendung chemischer Reaktionsenergien und des experimentellen Werts  $E_B$  (N1s;N) = 409.9 eV /74/. Ein solches Vorgehen wurde nützlich gefunden bei

Kompilation thermodynamischer Daten zur Berechnung der N1s Bindungsenergie mittels Gl. (2.47), zusammen mit theoretisch vorausgesagten und beobachteten N1s Bindungsenergien in verschiedenen Adsorbaten auf der W(110)-Oberfläche. Der obere Teil der Tabelle bezieht sich auf einen vollständig abgeschirmten Endzustand ( $\alpha=1$ ), im unteren Teil wird eine reduzierte Abschirmung ( $\alpha=0.5$ ) für  $\text{NH}_2$ , ad angenommen. Echem ist die Chemisorptions-Energie, D die Dissoziationsenergie eines Moleküls in Atome und  $I_0$  die Ionisationsenergie von 0. Alle Energien in [eV].

| Adsorbat                        | (1)<br>$E_{\text{chem}}(\text{N-R/W})$ | (2)<br>$D_{\text{N-R}}$ | (3)<br>$-I_0$      | (4)<br>$-D_{0-R}$   | (5)<br>$-E_{\text{chem}}(0-R/W)$ | $\sum(3)+(4)+(5)$ | $E_{\text{B}}^{\text{F}}(\text{theor.})$ | $E_{\text{B}}^{\text{F}}(\text{exp.})$ |
|---------------------------------|----------------------------------------|-------------------------|--------------------|---------------------|----------------------------------|-------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|
| $\alpha=1: \text{N}_2$          | 0.5                                    | 9.8 <sup>e</sup>        | -13.6 <sup>e</sup> | -6.5 <sup>e</sup>   | $\geq -0.4^{\text{h}}$           | $\leq -20.5$      | $\sim 400.7$                             | 399.1<br>400.5a                        |
| $\text{NH}_3(\text{cond.})$     | 0.3 <sup>g</sup>                       | 12.1 <sup>e</sup>       | -13.6 <sup>e</sup> | -8.5 <sup>e,1</sup> | -0.48 <sup>g</sup>               | -22.7             | 400.8                                    | 401.3                                  |
| $\text{NH}_3(\theta \sim 0.45)$ | 0.4                                    | 12.1 <sup>e</sup>       | -13.6 <sup>e</sup> | -8.5 <sup>e,1</sup> | $\sim -0.6^{\text{j}}$           | -22.8             | $\sim 400.9$                             | 400.7                                  |
| $\text{NH}_3(\theta \sim 0.2)$  | 0.5 <sup>b</sup>                       | 12.1 <sup>e</sup>       | -13.6 <sup>e</sup> | -8.5 <sup>e,1</sup> | $\sim -0.7^{\text{j}}$           | -22.9             | $\sim 400.9$                             | 400.9 <sup>a</sup>                     |
| $\text{NH}_2$                   | 2.6 <sup>b</sup>                       | 7.3 <sup>e</sup>        | -13.6 <sup>e</sup> | -9.6 <sup>e</sup>   | -0.7 <sup>i</sup>                | -23.9             | 397.0                                    | 398.8                                  |
| NH                              | 3.8 <sup>b</sup>                       | 3.3 <sup>e</sup>        | -13.6 <sup>e</sup> | -4.44 <sup>e</sup>  | $\sim -4^{\text{k}}$             | $\sim -22$        | 396.0                                    | 397.8                                  |
| $\text{N}_{\text{ad}}$          | 6.4 <sup>c</sup>                       | -                       | -13.6 <sup>e</sup> | -                   | -6.7 <sup>d</sup>                | -20.3             | 397.1                                    | 397.3                                  |
| Oberfl.<br>Nitrid               | $\sim 5.4^{\text{f}}$                  | -                       | -13.6 <sup>e</sup> | -                   | $\sim -4.0^{\text{d}}$           | $\sim -17.6$      | $\sim 398.8$                             | 397.6                                  |
| $\alpha=0.5: \text{NH}_2$       | 2.6 <sup>b</sup>                       | 7.3 <sup>e</sup>        | -6.8               | -10.1               | -3....-6                         | -20....-23        | 398....401                               | 398.8                                  |

a) N1s Niveau des abgeschirmten Endzustands (vgl. Text)

b) Mittels Born-Haber Zyklen aus der Bondenergie  $\text{Fe-NH}_x$  /75,76/ berechnete und für die W-H Bondenergie /77/ korrigierte Chemisorptionsenergien.

c) Ref. /78/

d) Ref. /79/

e) Ref. /80/

f) Chemisorptionsenergien für hohe Bedeckungen, vgl. Refs. /78,79/

g) Ref. /81/

h) NO dissoziiert selbst bei 100K auf W(110) /82/. Deshalb wird Echem > Ediss angenommen.

i) Abschätzung für die instabile  $\text{OH}_3$  Verbindung, aus Daten für  $\text{H}_2\text{O}$  /83/

j) Abschätzung aus einem Vergleich mit der NH Chemisorptionsenergie

hergeleitet.

der Berechnung chemischer Verschiebungen in einfachen N- haltigen Molekülen (vgl. den Beitrag von W.L. Jolly in /31/). Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass ein möglicher Fehler in  $E_g(Nls;N)$  die quantitative Diskussion der Daten beeinflussen würde.

Bei der Berechnung der Nls Bindungsenergien, die in Tabelle 3.6 gezeigt sind, wurde eine vollständige Endzustandsabschirmung für alle Adsorbate angenommen, mit Ausnahme der Daten für  $NH_2$  in der letzten Zeile.

Diese Annahme wird bei  $N_{ad}$  durch seine Lage innerhalb der Oberflächenschicht /85/ und bei  $N_2$  bzw. bei  $NH_3$  durch theoretische Rechnungen unterstützt /86,87/, die eine Aufspaltung des Nls Peaks in einen "abgeschirmten" und einen "nicht abgeschirmten" Peak voraussagen. Beim adsorbierten  $N_2$  wird eine zusätzliche Aufspaltung in zwei Zustände bei 400.5 und bei 399.1 eV beobachtet, die bisher unverstanden ist. Aus Vergleich der letzten zwei Spalten in Tabelle 3.6 finden wir eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Nls Bindungsenergien bei  $N_{ad}$ ,  $NH_3$  und  $N_2$  (nur der abgeschirmte Endzustand bei 400.5 eV). In den anderen Adsorbaten führt die Annahme von  $\alpha=1$  zu einer nicht so guten Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment. Dennoch liefert auch hier die Annahme vollständiger Endzustandsabschirmung den korrekten Trend, dass nämlich die Nls Bindungsenergien mit einer abnehmenden Anzahl an den Stickstoff gebundener Wasserstoffatome kleiner werden. Dies hängt mit der abnehmenden Stickstoff- Substrat Distanz zusammen, welche eine Zunahme der Chemisorptionsenergien bewirkt.

Man kann davon ausgehen, dass bei Radikalen wie  $NH_2$  und  $NH$  eine unvollständige Endzustandsabschirmung ( $\alpha < 1$ ) vorliegt. Tatsächlich wird die quantitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment unter Annahme von  $\alpha = 0.5$  für  $NH_2$  wesentlich verbessert (Tabelle 3.6, letzte Zeile). Die Unsicherheit in solchen Rechnungen geht auf nicht bekannte Daten für die Dissoziations- und Chemisorptionsenergien geladener Spezies zurück.

### 3.4.2. CO auf verschiedenen Übergangsmetall-Oberflächen

Während im vorhergehenden Kapitel verschiedene stickstoffhaltige Adsorbate auf demselben Substrat durch ihre Rumpfniveau-Energien charakterisiert wurden, betrachten wir im Folgenden die Änderungen der Cls Bindungsenergie in CO auf verschiedenen Übergangsmetallen. Die Cls- Bindungsenergie wird im Rahmen des im Kapitel 2.1.5.4. hergeleiteten Born- Haber Zyklus (vgl. Abb. 2.2) berechnet, der für den vorliegenden Fall der CO Adsorption in Abb. 3.12 modifiziert wurde /88/.

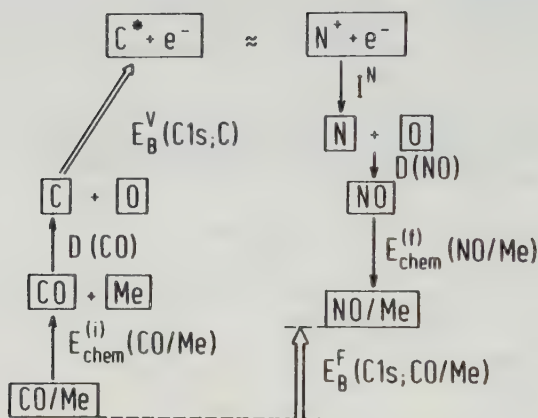


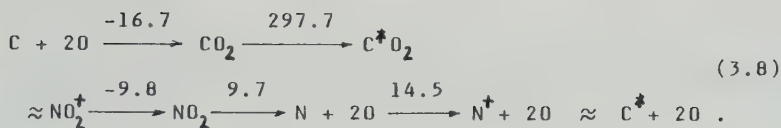
Abb. 3.12

Born- Haber Zyklus für die Berechnung der Cls Bindungsenergie in adsorbierten CO Molekülen an Metalloberflächen. Die Bindungsenergie  $E_B^F(\text{Cls}; \text{CO}/\text{Me})$  bezieht sich auf die Fermienergie des Substrats und einen vollständig abgeschirmten Endzustand. Die Konstruktion des Zyklus wird im Kapitel 2.1.5.4. besprochen. (Nach Ref. /88/).

Aus diesem Zyklus ist die Cls Bindungsenergie in chemisorbierten CO Molekülen - in Analogie zu (2.47) - gegeben durch /88/

$$E_B^F(\text{Cls}; \text{CO}/\text{Metall}) = E_{\text{chem}}^{(i)}(\text{CO}/\text{Metall}) + D(\text{CO}) + E_B^V(\text{Cls}; \text{C}) - I^N - D(\text{NO}) + E_{\text{chem}}^{(f)}(\text{NO}/\text{Metall}). \quad (3.7)$$

In der Tabelle 3.7. sind die thermodynamischen Daten zusammengefasst, um die Cls Bindungsenergie in chemisorbierten CO Molekülen zu berechnen. Die Rumpfniveau- Bindungsenergien beziehen sich dort immer auf einen vollständig abgeschirmten Endzustand. In Gl. (3.7) benützen wir die Werte /80/  $D(\text{CO}) = 11.2 \text{ eV}$ ,  $I^N = 14.5 \text{ eV}$ ,  $D(\text{NO}) = 6.5 \text{ eV}$ , und die in der Tabelle 3.7 angegebenen Chemisorptionsenergien. Zur Zeit existieren keine zuverlässigen Daten für die Cls Bindungsenergie in einem isolierten C Atom. Wir schätzen diese Energie zu  $E_B^V(\text{Cls}; \text{C}) = 295.4 \text{ eV}$  aus einem unabhängigen Born- Haber Zyklus, wobei experimentelle Werte /88/ für Relaxationsenergien und die Cls Bindungsenergie /89/ im freien  $\text{CO}_2$  benutzt wurden (alle Energien in eV):



Aus (3.7) folgt sofort

$$\begin{aligned}
 E_B^F(\text{Cls;CO/Metall}) &= E_{\text{chem}}^{(i)}(\text{CO/Metall}) \\
 &\quad - E_{\text{chem}}^{(f)}(\text{NO/Metall}) + 285.6 \text{ eV} .
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

Die quantitative Übereinstimmung der nach (3.9) berechneten und beobachteten Cls Bindungsenergien in Tabelle 3.7 ist überraschend gut (i.a. innerhalb 0.3 eV) trotz experimenteller Unsicherheiten, insbesondere bei den Chemisorptionsenergien.

Tabelle 3.7

Rumpfniveau-Bindungsenergien im adsorbierten Kohlenmonoxid  
(Energien in eV)

| System                  | $E_{\text{chem}}^{(i)}$ | $E_{\text{chem}}^{(f)}$ | Angeregtes<br>Niveau | $E_B^F$ (theor.) | $E_B^F$ (exp.)     |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|------------------|--------------------|
| CO/Pt(111) <sup>a</sup> | 1.12 <sup>b</sup>       | 1.45 <sup>c</sup>       | Cl s                 | 285.3            | 285.8 <sup>b</sup> |
| CO/Pt(111) <sup>d</sup> | 1.16 <sup>b</sup>       | 0.61 <sup>c</sup>       | Cl s                 | 286.2            | 286.8 <sup>b</sup> |
| CO/Pt(100)              | 1.37 <sup>e</sup>       | 1.73 <sup>c</sup>       | Cl s                 | 285.2            | 284.4 <sup>f</sup> |
| CO/Pd(111)              | 1.31 <sup>g</sup>       | 1.34 <sup>h</sup>       | Cl s                 | 285.6            | 285.8 <sup>i</sup> |
| CO/Ni(111) <sup>j</sup> | 1.13 <sup>k</sup>       | 1.08 <sup>l</sup>       | Cl s                 | 285.7            | 285.4 <sup>m</sup> |
| CO/Rh(110)              | 1.29 <sup>i</sup>       | 1.13 <sup>n</sup>       | Cl s                 | 285.8            | 285.4 <sup>i</sup> |
| CO/ W(110) <sup>o</sup> | $\sim 0.26^o$           | $\geq 0.4^p$            | Cl s                 | $\leq 285.9$     | 285.9 <sup>o</sup> |

a) brückegebunden (niedrige Bedeckung).

b) Ref. /90/.

c) Ref. /91/.

d) lineargebunden (hohe Bedeckung).

e) Ref. /92/.

f) Ref. /93/.

g) Ref. /94/.

h) Ref. /95/.

i) Ref. /96/.

j) Sättigungsbedeckung

k) Ref. /97/.

l) Ref. /98/.

m) Ref. /99/.

n) Ref. /100/.

o)  $\propto$  - CO (molekular) /101/.

p) NO dissoziiert selbst bei 100K an W(110) /82/.

Deshalb wird  $E_{\text{chem}} > E_{\text{diss}}$  angenommen.

### 3.4.3. Halogene

Zuletzt sollen Rumpfniveau- Bindungsenergien in dissoziativ adsorbierten und kondensierten Halogenen an der Fe(100) Oberfläche untersucht werden /88,102/. Es wurde beobachtet /102/, dass Rumpfniveau- Bindungsenergien in molekular kondensierten Halogenen  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  nur unwesentlich kleinere Werte haben als in dissoziativ adsorbierten Halogenen Br und I bei niedriger Bedeckung. Dieser unerwartete Befund wird anhand des in Abb. 3.13 gezeigten Born- Haber Zyklus untersucht.

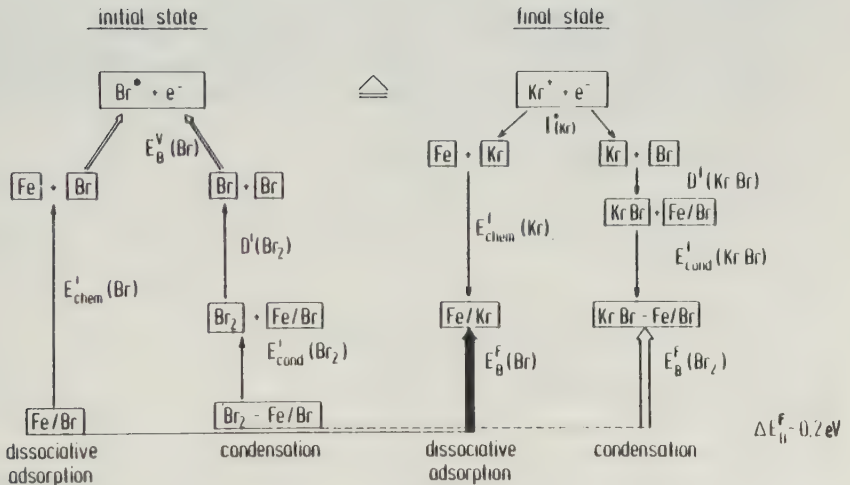


Abb. 3.13

Born- Haber Zyklus für die Rumpfniveau- Bindungsenergien im dissoziativ adsorbierten und kondensierten Brom auf Fe(100). In beiden Zyklen wird eine vollständige Endzustandsabschirmung angenommen. Die Konstruktion der Zyklen wird im Kapitel 2.1.5.4. besprochen. (Nach Ref. /102/).

Die Br- Rumpfniveau- Bindungsenergien sind demnach gegeben durch

$$E_B^F(\text{Br}; \text{Br}/\text{Fe}) = E_{\text{chem}}^{(i)}(\text{Br}) + E_B^V(\text{Br}) - I^{\text{Kr}} - E_{\text{chem}}^{(f)}(\text{Kr}), \quad (3.10a)$$

$$E_B^F(\text{Br}; \text{Br}_2 \text{ cond.}/\text{Fe}) = E_{\text{cond}}^{(i)}(\text{Br}_2) + D(\text{Br}_2) + E_B^V(\text{Br}) - I^{\text{Kr}} - D(\text{KrBr}) - E_{\text{cond}}^{(f)}(\text{KrBr}). \quad (3.10b)$$

Die analogen Ausdrücke ergeben sich auch bei der I- Adsorption. Bei der Auswertung von (3.10) benützen wir tabellierte Werte  $/80/$   $D(\text{Br}_2) = 2.0 \text{ eV}$ ,  $D(\text{I}_2) = 1.6 \text{ eV}$ ,  $I^{\text{Kr}} = 14.0 \text{ eV}$  und  $I^{\text{Xe}} = 12.2 \text{ eV}$ . Die Dissoziationsenergien von BrKr und IXe wurden abgeschätzt zu  $D(\text{BrKr}) \approx D(\text{IXe}) \approx 0.2 \text{ eV}$ . Die Chemisorptions- und Kondensationsenergien  $/103/$  sind - zusammen mit berechneten und beobachteten Rumpfniveau- Bindungsenergien - in Tabelle 3.8 angegeben.

Die Bindungsenergien  $E_B^V$  in freien Br und I Atomen sind nicht bekannt und lassen sich auch nicht auf eine andere Weise zuverlässig bestimmen. In diesem Fall kann man nur die durch (2.46) definierten Rumpfniveau- Verschiebungen berechnen. Man erhält für Brom

$$\Delta_C(\text{Br}/\text{Fe}(100)) = -11.6 \text{ eV}, \quad (3.11a)$$

$$\Delta_C(\text{Br}_2/\text{Fe}(100)) = -11.8 \text{ eV} \quad (3.11b)$$

und für Iod

$$\Delta_C(\text{I}/\text{Fe}(100)) = -10.0 \text{ eV}, \quad (3.12a)$$

$$\Delta_C(\text{I}_2/\text{Fe}(100)) = -10.4 \text{ eV}. \quad (3.12b)$$

Die in Tabelle 3.8 präsentierten Resultate beziehen sich auf die als bekannt angenommenen Werte  $E_B^V$  in freien Halogenatomen. Aus diesen Daten ergibt sich sofort

$$E_B^F(\text{Br}_2/\text{Fe}(100)) - E_B^F(\text{Br}/\text{Fe}(100)) = -0.2 \text{ eV} \quad (3.13a)$$

und

$$E_B^F(\text{I}_2/\text{Fe}(100)) - E_B^F(\text{I}/\text{Fe}(100)) = -0.4 \text{ eV} \quad (3.13b)$$

für alle tiefgebundenen Br und I Niveaus, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Aufgrund dieser Resultate schliesst man, dass adsorbiertes atomares und molekulares Br und I aufgrund ihrer Rumpfniveau- Bindungsenergien nicht leicht unterscheidbar sind.

Tabelle 3.8

Rumpfniveau-Bindungsenergien in adsorbierten Halogenen  
(Energien in eV)

| System                                | $E_{\text{chem}}^{(i)}$ | $E_{\text{chem}}^{(f)}$ | Angeregtes Niveau   | $E_B^F$ (theor.)       | $E_B^F$ (exp.)                                                                                                        |
|---------------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Br/Fe(100) <sup>a</sup>               | 2.56 <sup>b</sup>       | 0.18 <sup>c</sup>       | Br3d                | $E_B^V$ (Br)<br>- 11.6 | $\left\{ \begin{array}{l} 69.0^d \\ 182.7^d \\ 189.1^d \\ 256.2^d \end{array} \right.$                                |
|                                       |                         |                         | Br3p <sub>3/2</sub> |                        |                                                                                                                       |
|                                       |                         |                         | Br3p <sub>1/2</sub> |                        |                                                                                                                       |
|                                       |                         |                         | Br3s                |                        |                                                                                                                       |
| Br <sub>2</sub> /Fe(100) <sup>e</sup> | 0.51 <sup>f</sup>       | 0.1                     | Br3d                | $E_B^V$ (Br)<br>- 11.8 | $\left\{ \begin{array}{l} 68.8^d \\ 182.4^d \\ 188.8^d \\ 255.9^d \end{array} \right.$                                |
|                                       |                         |                         | Br3p <sub>3/2</sub> |                        |                                                                                                                       |
|                                       |                         |                         | Br3p <sub>1/2</sub> |                        |                                                                                                                       |
|                                       |                         |                         | Br3s                |                        |                                                                                                                       |
| I/Fe(100) <sup>a</sup>                | 2.52 <sup>g</sup>       | 0.32 <sup>h</sup>       | I4d <sub>5/2</sub>  | $E_B^V$ (I)<br>- 10.0  | $\left\{ \begin{array}{l} 49.4 \pm 0.2^d \\ 50.9 \pm 0.2^d \\ 619.6 \pm 0.1^d \\ 631.2 \pm 0.1^d \end{array} \right.$ |
|                                       |                         |                         | I4d <sub>3/2</sub>  |                        |                                                                                                                       |
|                                       |                         |                         | I3d <sub>5/2</sub>  |                        |                                                                                                                       |
|                                       |                         |                         | I3d <sub>3/2</sub>  |                        |                                                                                                                       |
| I <sub>2</sub> /Fe(100) <sup>e</sup>  | 0.64 <sup>f</sup>       | 0.2                     | I4d <sub>5/2</sub>  | $E_B^V$ (I)<br>- 10.4  | $\left\{ \begin{array}{l} 48.9^d \\ 50.6^d \\ 619.3^d \\ 630.8^d \end{array} \right.$                                 |
|                                       |                         |                         | I4d <sub>3/2</sub>  |                        |                                                                                                                       |
|                                       |                         |                         | I3d <sub>5/2</sub>  |                        |                                                                                                                       |
|                                       |                         |                         | I3d <sub>3/2</sub>  |                        |                                                                                                                       |

a) Dissoziative Adsorption auf dem Substrat  
(niedrige Bedeckung).

b) Abgeschätzt aus thermodynamischen Daten für zweiatomige  
Moleküle /80/.

c) Ref. /104/.

- d) Refs. /102/ und /105/.
- e) Kondensierte Phase (molekulare Adsorption bei hohen Bedeckungen).
- f) Ref. /105/.
- g) Berechnet aus thermodynamischen Gasphasenwerten /106/.
- h) Ref. /107/.

#### 4. DISKUSSION

Die grundlegende Fragestellung am Anfang der Arbeit war, ob man aus Oberflächen- Rumpfniveaushiftungen  $\Delta\epsilon$  neue Informationen über die atomare und elektronische Struktur der Oberflächen erhalten kann. Von besonderer Wichtigkeit für die Katalyse, Grenzflächenbildung, etc. scheint die Frage nach der atomaren Anordnung und den Bindungsverhältnissen an dichtgepackten, offenen, gestuften, rekonstruierten und Adsorbatbedeckten Metalloberflächen zu sein. An Legierungsoberflächen interessiert aus dem gleichen Grunde das Segregationsverhalten und dessen eventuelle Änderungen bei Adsorbatbedeckung. Bei gemischt-valenten Substanzen stellt sich die Frage nach der Möglichkeit eines Oberflächen- Valenzübergangs. An Halbleiter- und Isolatoroberflächen interessiert man sich für den Mechanismus der Abschirmung geladener Verunreinigungen. Um mehr Einblick in den genauen Ablauf chemischer Reaktionen an Metallkatalysatoren zu erhalten, müssen die kurzlebigen Zwischenprodukte und ihre Wechselwirkung mit der Metalloberfläche identifiziert werden.

Zu all diesen interessanten Problemstellungen liegt eine grosse Anzahl experimentell beobachteter Rumpfniveau- Spektren vor. Um diese Daten hinsichtlich der atomaren und elektronischen Struktur an Oberflächen zu interpretieren, wurde im 2. Kapitel eine elektronische Theorie zur Bestimmung von Oberflächen- Rumpfniveaushiftungen vorgestellt. Es zeigt sich, dass diese Theorie viele der oben aufgeworfenen Fragestellungen durch sorgfältige Analyse der Rumpfniveau- Daten beantworten kann. An flachen, gestuften, rekonstruierten, etc. Übergangsmetalloberflächen zeigt sich, dass zwischen der Oberflächen- Rumpfniveaushiftung und der atomaren Anordnung (die durch die lokalen Koordinationszahlen definiert ist) ein direkter Zusammenhang besteht. An Oberflächen von Legierungen zweier im Periodensystem benachbarter Elemente (z.B.  $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}$ ,  $\text{Ag}_x\text{Pd}_{1-x}$ ) ist die Rumpfniveau- Verschiebung gleich der Segregationswärme. An Oberflächen gemischtvalenter Systeme (wie  $\text{YbAl}_2$ ,  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ ) widerspiegeln die Rumpfniveau- Verschiebungen die Oberflächenvalenz und - an Oberflächen gemischtvalenter Halbleiter und Isolatoren (wie  $\text{InTe}$ ,  $\text{In}_x\text{Se}$ ) - liefern sie zudem wertvolle Hinweise über die Abschirmung geladener Verunreinigungen. In adsorbierten Molekülen (N- Verbindungen, CO, etc.) ist die Rumpfniveau- Bindungsenergie durch die chemische Verschiebung innerhalb des freien Moleküls /15/ und durch dessen Wechselwirkung mit dem Substrat (im Falle vollständiger Endzustandsabschirmung durch die Chemisorptionsenergie) gegeben. In den konkreten Anwendungen der Theorie zeigt sich, dass Oberflächen- Rumpfniveaushiftungen vielfach zu oberflächenbezogenen thermodynamischen Daten in Beziehung stehen.

Die in dieser Arbeit vorgestellte Theorie beschreibt als erste in einem Modell die Rumpfniveau- Verschiebungen in der ganzen Skala der Systeme von Metallen zu Isolatoren. Um dem experimentellen Interesse an Übergangsmetalloberflächen Rechnung

zu tragen, wurde der elektronische Beitrag  $\Delta e$  zur Rumpfniveau-Bindungsenergie im Rahmen eines LCAO Formalismus unter Berücksichtigung intraatomarer Coulombwechselwirkungen berechnet. Man erwartet auch, dass in den Rumpfniveau- Verschiebungen Austausch- und Korrelationsterme weggelassen (vgl. M. Cardona und L. Ley in Ref. /127/). An Halbleiteroberflächen wurde zum erstenmal auf die Wichtigkeit des Madelungterms zur Rumpfniveau-Verschiebung hingewiesen. Die lokale Abschirmung des Endzustands wurde teils durch Einfang lokal vorhandener itineranter Elektronen in einem Exziton- ähnlichen Zustand, teils durch einen (parametrisierten) Ladungsübertrag aus der nächsten Nachbar Umgebung, und weiter durch die dielektrische Polarisation des Mediums beschrieben. Mangels zuverlässiger theoretischer Modelle zur Bestimmung der Adsorptionsenergie neutraler und geladener Atome und Moleküle an Übergangsmetall- Oberflächen wurde zur Berechnung der Rumpfniveau- Bindungsenergie in Adsorbaten ein Born- Haber Zyklus entwickelt.

Mit Hilfe dieser Theorie wurden im 3. Kapitel beobachtete Rumpfniveau- Spektren hinsichtlich der atomaren und der elektronischen Struktur an Oberflächen analysiert. An flachen, offenen und gestuften Übergangsmetalloberflächen rechtfertigt die allgemeine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Rumpfniveau- Verschiebungen (vgl. Abb. 3.1) die Vernachlässigung des  $\Delta e_{el}$  Terms in Gl. (2.30) und (2.31). Wie bereits erwähnt, ist die physikalische Grundlage dafür die Tatsache, dass die  $s$ -d Umverteilung zwischen der Oberfläche und dem Volumen im  $Z$  und  $(Z+1)$  Metall näherungsweise gleich ist. Dieses Argument trifft am Anfang und am Ende der Übergangsmetallreihen nicht mehr zu /108,23/. Durch die Berücksichtigung des  $\Delta e_{el}$  Terms erwartet man insbesondere bei Ir und Pt eine bessere Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment /23/.

Bei der Berechnung der adsorbatbedingten Rumpfniveau-Verschiebung in (2.32) wurde nur die Adsorbat- Substrat Bindungsstärke und nicht die adsorbatbedingte Änderung der elektronischen Konfiguration im Substrat berücksichtigt. Ganz offensichtlich müssen solche Änderungen durch einen analogen Korrekturterm  $\Delta e_{el}$  beschrieben werden. Im Fall von H- Adsorption sind jedoch solche Terme - u.a. aufgrund des geringen Ladungsübertrags - gering und wurden deshalb im Kapitel 3.1.3. vernachlässigt. Einen wesentlich grösseren  $\Delta e_{el}$  Beitrag zu  $\Delta \epsilon$  erwartet man z.B. bei der Oberflächenoxidation. Man vermutet weiter, dass eine sorgfältige Analyse der Rumpfniveau- Verschiebungen und -intensitäten als Funktion des Bedeckungsgrades  $\theta$  und der Temperatur weitere wichtige Hinweise über den Adsorptionsplatz /8/ und die Bildung von Überstrukturen liefern sollte.

An Oberflächen binärer Metall- Legierungen  $A_xB_{1-x}$  ist die Oberflächen- Rumpfniveaushiftung  $\Delta \epsilon_s(A)$  allgemein durch (2.39) gegeben und bezeichnet im Spezialfall zweier benachbarter Elemente die Segregationswärme  $Q_{seg}(B)$ . Weil die Oberflächenenergie  $E_s$  an offenen Oberflächen grösser ist als an dichtgepackten, erwartet man betragsmässig die grösste Rumpfniveau-Verschiebung  $\Delta \epsilon_s$  an offenen Oberflächen, was sich dort in einer

erhöhten Segregation äussert /109/. Gl. (2.39) kann trivialerweise auch für den Fall ternärer, etc. Legierungen erweitert werden, jedoch besteht im Falle nicht benachbarter Elemente oder vielkomponentiger Verbindungen keine so einfache Beziehung zur Oberflächensegregation. Bei der Auswertung der Rumpfniveau-Verschiebungen  $\Delta_{\Sigma}^s(A)$  in solchen Systemen ist eine genaue Kenntnis der Lösungswärme von A und (A+1) an der Oberfläche und im Volumen der betrachteten Legierung notwendig.

Die vorliegenden Resultate für  $\Delta_{\Sigma}^s$  an Oberflächen gemischt-valenter Substanzen zeigen, dass die Oberflächen- Rumpfniveau-verschiebung sensitiv von der Oberflächenvalenz und von der Abschirmung des Endzustandes abhängen. Im Falle unvollständiger Endzustandsabschirmung erwarten wir einen elektronischen  $\Delta_e$  und einen Madelungbeitrag  $\Delta_H$  zur Oberflächen- Rumpfniveau-verschiebung. Bei der Berechnung von  $\Delta_e$  nehmen wir eine mittlere Valenz  $v$  statt einer Legierung von Atomen mit ganzzahligen Valenzen V und (V+1) an. Diese Näherung sollte gelten, falls  $\delta/W < 1$ , wo W in den betrachteten Verbindungen die d- Bandbreite bezeichnet.  $\delta$  ist die elektronische Energieänderung aufgrund der Fluktuation der Anzahl d- Elektronen pro Atom.

In  $\text{YbAl}_2$  erhält man eine Rumpfniveau- Verschiebung zu grösserer Bindungsenergie hin hauptsächlich aufgrund der Änderungen der Coulombwechselwirkung zwischen dem d- Band und den 4f Elektronen, bedingt durch die verringerte d- Besetzung an der Oberfläche. Dies verursacht eine stärkere Bindung des 4f Zustands, weil das attraktive Kernpotential durch weniger d- Elektronen abgeschirmt wird. Wegen der kleinen d- Band Besetzung erwartet man bei  $\text{YbAl}_2$  nur einen kleinen Bandbeitrag zu  $\Delta_e$ .

Im halbleitenden  $\text{ImTe}$  trägt nur ein verschwindender Teil thermisch angeregter Leitungselektronen zu  $\Delta_e$  bei und deshalb ist  $\Delta_{\Sigma}^s \approx \Delta_H$ . Nimmt man überschlagsmässig die Endzustandsladungen  $Q(Z^*)$  an der Oberfläche und im Volumen als gleich an, folgt aufgrund der geringeren Koordination an der Oberfläche eine Rumpfniveau- Verschiebung zu grösserer Bindungsenergie hin.

Im gemischtvalenten  $\text{Im}_x\text{Se}$  tragen  $\Delta_e$  und  $\Delta_H$  zur Oberflächen- Rumpfniveauverschiebung bei. Ähnlich wie bei  $\text{YbAl}_2$  erwartet man hier wegen  $U_d^b$  eine Verschiebung zu grösserer Bindungsenergie hin, da  $N_d^b \leq 1$  und  $N_d^s \approx 0$ . Wegen der kleinen d- Bandbesetzung ist der Bandstrukturbeitrag zu  $\Delta_e$  vernachlässigbar. Im Gegensatz zu  $\text{ImTe}$  erwartet man hier eine Madelungverschiebung zu kleinerer Bindungsenergie hin, denn (vgl. (2.18))  $\Delta_H \approx \Delta E_H(Z^*) < 0$  wegen  $Q^b(Z^*) \lesssim 2.2$  und  $Q^s(Z^*) = 2.87$  für  $x \leq 1$ . Weil die elektronische und die Madelung- Verschiebung in verschiedene Richtungen weisen, ist die resultierende Rumpfniveau- Verschiebung vergleichsweise klein (vgl. Abb. 3.8).

Im weiteren wurde anhand der Oberflächen- Rumpfniveau-verschiebungen der Metall - Isolator Übergang in  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  untersucht. Aus den in Abb. 3.11a gezeigten Resultaten für verschiedene Zusammensetzungen folgt, dass  $\Delta_e$  und  $\Delta_H$  einen vergleichbar grossen Beitrag zu  $\Delta_{\Sigma}^s$  leisten.  $\Delta_e$  liegt betrags-

mässig in einer Grössenordnung, die für ein mit weniger als einem Elektron besetztes d- Band erwartet wird, wie man leicht aus Vergleich mit Übergangsmetallen sieht (vgl. Abb. 3.1). Der Sprung in  $\Delta_{\text{e}}$  bei  $x=0.15$  geht auf die Diskontinuität in der Valenz  $v_{\text{b}}$  (Abb. 3.9a) am Metall- Isolator Übergangspunkt zurück. Diese sprunghafte Valenzänderung beeinflusst auch die Endzustandsabschirmung und dadurch auch die Madelungverschiebung  $\Delta_{\text{H}}$ . Das irreguläre Verhalten von  $\Delta_{\text{H}}$  in der Nähe von  $x=0.15$  wird weiter durch einen scheinbaren Abfall auf Null des inversen Kompressionsmoduls  $B(x)$  in der Nähe des "explosiven" Metall - Halbleiter Übergangs verursacht (vgl. Abb. 3.10b). Man erwartet eine betragsmässig grosse Madelungverschiebung im Halbleiterbereich bei niedrigen Y- Konzentrationen, und einen Abfall von  $\Delta_{\text{H}}$  auf Null im Grenzfall des metallischen YS. Dies allgemein erwartete Verhalten von  $\Delta_{\text{H}}$  (vgl. Abb. 3.11a) prägt auch die Konzentrationsabhängigkeit von  $\Delta_{\text{e}}$ .

In der vorliegenden Rechnung wurde angenommen, dass Sm und Y ein gemeinsames d- Band teilen. Um die Abhängigkeit der Resultate von dieser Annahme zu untersuchen, wurde der Grenzfall betrachtet, dass die Y Atome keine Elektronen ins Sm d- Band beisteuern und nur einen internen Gitterdruck aufgrund ihres kleineren Volumens verursachen. Es zeigt sich in dieser Rechnung, dass die Annahme eines gemeinsamen Sm-Y d- Bandes nur einen geringen Einfluss auf die in Abb. 3.11a gezeigten Resultate ausübt.

In Abb. 3.11b wird die Abhängigkeit der Oberflächen-Rumpfniveaushiftung  $\Delta_{\text{e}}^{\text{f}}$  von der Abschirmung des Rumpflochs gezeigt. Nimmt man die in Abb. 3.11a angenommene Abschirmung als Bezugswert an, zeigt die obere Kurve die erwarteten  $\Delta_{\text{e}}^{\text{f}}$  Werte für eine als halb so gross und die untere Kurve für eine als doppelt so effektiv angenommene Abschirmung. Wegen der starken Abhängigkeit der Oberflächen- Rumpfniveaushiftung von der Endzustandsabschirmung eignet sich die Rumpfniveaue-Spektroskopie, die Abschirmung geladener Verunreinigungen an Oberflächen zu untersuchen.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Abhängigkeit der Rumpfniveau- Verschiebung von der Oberflächenvalenz  $v_{\text{s}}$ . Eine entsprechende Rechnung, bei der  $v_{\text{s}}$  als einziger freier Parameter verwendet und alle anderen Werte festgehalten wurden, wurde für zwei verschiedene Y- Konzentrationen durchgeführt. Die in Abb. 3.11c gezeigten Resultate legen die Vermutung nahe, dass in Abwesenheit eines Oberflächen- Valenzübergangs (durch Dreiecke gekennzeichnete Punkte  $v_{\text{s}} = v_{\text{b}} > 2$ )  $\Delta_{\text{e}}^{\text{f}}$  verschwindend klein wäre.

Wie bereits öfters erwähnt wurde, dient die Rumpfniveau-Bindungsenergie zur Identifikation von Zwischenprodukten katalytischer Reaktionen und ihrer Wechselwirkung mit der Oberfläche. Die durch (2.46) beschriebene Rumpfniveau-Verschiebung  $\Delta_{\text{c}}$  zwischen dem Adsorbat und dem freien Atom reflektiert einerseits die (durch die Austrittsarbeit  $\phi$  gegebene) Bezugsniveau- Änderung (vgl. (2.5)), andererseits eine Rumpfniveau- Verschiebung aufgrund veränderter chemischer

Umgebung. Geht man von einer vollständigen Endzustandsabschirmung aus, kann man die im Kapitel 2.1.1. definierte Relaxationsverschiebung  $\Delta_{\text{relax}}$  vernachlässigen. Der Wert  $\Delta_{\text{C}} + \phi$  sollte dann die Veränderung des elektrostatischen Potentials zwischen dem freien Atom und der adsorbierten Spezies beschreiben. Dieser Wert erlaubt andererseits in nicht-selbstkonsistenten LCAO Rechnungen eine Abschätzung der bei der Adsorption auftretenden atomaren Niveaushiftungen. Um diesen beiden Gesichtspunkten der Rumpfniveau-Verschiebungen in Adsorbaten Rechnung zu tragen, wurden in dieser Arbeit Rumpfniveau-Bindungsenergien in Zersetzungsprodukten von  $\text{NH}_3$  auf  $\text{W}(110)$ , in  $\text{CO}$  auf verschiedenen Übergangsmetallen und in dissoziativ und molekular adsorbierten Halogenen auf  $\text{Fe}(100)$  untersucht.

Im Falle von Stickstoffverbindungen auf  $\text{W}(110)$  stimmen die unter der Annahme vollständiger Endzustandsabschirmung im Rahmen des Born-Haber Zyklus berechneten Rumpfniveau-Bindungsenergien relativ gut mit den beobachteten Werten überein. Während im adsorbierten  $\text{N}_2$  und  $\text{NH}_3$  durch Rechnungen die Existenz eines vollständig abgeschirmten Zustands vorausgesagt wurde /86,87/, gibt es keine solchen Rechnungen für die Radikale  $\text{NH}_2$  und  $\text{NH}$ , wo man keine vollständige Endzustandsabschirmung erwartet. Tatsächlich ergibt sich mit der Annahme einer Endzustandsabschirmung durch nur ein halbes Elektron für  $\text{NH}_2$  eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment. Diese verbesserte Übereinstimmung hat allerdings eine Unsicherheit in den vorausgesagten Daten zur Folge, aufgrund unbekannter thermodynamischer Daten für teilweise geladene Spezies.

Aufgrund des in Abb. 2.2 gezeigten Born-Haber Zyklus lässt sich auch zum nicht abgeschirmten Nls Endzustand des adsorbierten  $\text{N}_2$  eine Aussage machen, dessen Bindungsenergie  $\approx 6$  eV oberhalb derjenigen des vollständig abgeschirmten Nls Zustands liegt. Mit der Annahme von  $\alpha = 0$  würde der Term  $I^0$  in Gl. (2.48) nicht auftreten, was vorerst eine Verschiebung der Nls Bindungsenergie um 13.6 eV bezüglich des abgeschirmten Zustands zur Folge hätte. Andererseits würde dieser Zuwachs in  $E_{\text{B}}$  durch die höhere Dissoziations- und Chemisorptionsenergie geladener Spezies teilweise kompensiert. Durch diese Argumente kann die Lage des nicht abgeschirmten Peaks qualitativ verstanden werden.

Kohlenmonoxid gehört zu den am intensivsten untersuchten Adsorbaten und es war für mehrere Übergangsmetalloberflächen möglich, einen vollständigen Satz zuverlässiger thermodynamischer Daten zur Berechnung von  $E_{\text{B}}$  ( $\text{Cl}_2$ ;  $\text{CO}$ /Metall) mittels (3.7) zu erhalten. Wie oben erwähnt, liefern Rumpfniveau-Verschiebungen in Adsorbaten wertvolle Hinweise zur Bestimmung adsorptionsbedingter Verschiebungen atomarer Niveaus in nicht-selbstkonsistenten LCAO Rechnungen /110, 111/. Die abgeschätzten Verschiebungen zwischen dem freien und dem adsorbierten Molekül liegen in der Größenordnung von 1...2 eV und werden auch in selbstkonsistenten Rechnungen vorausgesagt /111/.

Die gute Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Cls Bindungsenergien in der Tabelle 3.7 ist u.a. durch die richtige Abschätzung von  $E_B^V(\text{Cls};\text{C}) = 295.4 \text{ eV}$  im freien C Atom bedingt. Prinzipiell wäre es möglich, den Rumpfaustausch im Born- Haber Zyklus (vgl. Abb. 3.12) nicht am isolierten C Atom, sondern an einem kohlenstoffhaltigen Molekül durchzuführen. Es zeigt sich tatsächlich, dass die Energie für den Rumpf- Austausch  $\text{C}^* \rightarrow \text{N}^+$  in vielen kohlenstoffhaltigen Molekülen wie  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}_2$ , etc. konstant ist /112/. In anderen Molekülen wie  $\text{CF}_4$  und  $\text{CO}$  gibt die "equivalent cores" Näherung jedoch weniger zufriedenstellende Resultate. Die Bedingung für die energetische Äquivalenz des  $\text{Z}^*$  und  $(\text{Z}+1)^+$  Atoms in einem freien Z-R Molekül ist, dass die Ladungsverteilung im relaxierten ( $\text{Z}^*-\text{R}$ ) Molekül gleich ist wie im valenzionisierten  $((\text{Z}+1)-\text{R})^+$  Molekül. Dies scheint in  $\text{CF}_4$  und in  $\text{CO}$  nicht der Fall zu sein. Aus diesem Grunde wurde in Gl. (3.7) der Rumpfaustausch am isolierten C Atom vorgenommen. Die Cls Bindungsenergie wurde in (3.8) anhand von  $\text{CO}_2$  Daten abgeschätzt, und den gleichen Wert würde man auch aus  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , etc. Daten erwarten. Eine direkte Abschätzung von  $E_B^V(\text{Cls};\text{C})$  erhält man auch aus der Rumpfniveau- Bindungsenergie im festen Kohlenstoff, wobei die Änderung des Bezugsniveaus von  $E_F$  zu  $E_V$  beachtet werden muss. Aus experimentellen Daten /113/ für  $E_B^C(\text{Cls};\text{C fest}) = 284.0 \text{ eV}$  und dem Ionisationspotential  $/80/ \text{ I}^C = 11.3 \text{ eV}$  schätzt man den atomaren Wert zu  $E_B^V(\text{Cls};\text{C}) = 295.3 \text{ eV}$ . Dies ist in ausgezeichnete, jedoch etwas zufälliger Übereinstimmung mit dem aufgrund von (3.8) berechneten Wert.

Es scheint überraschend, dass in dissoziativ adsorbierten und in kondensierten Halogenen an Metalloberflächen in etwa die gleichen Rumpfniveau- Bindungsenergien beobachtet werden (Tabelle 3.8), wenn man die verschiedenen Bindungs- und Abschirmmechanismen berücksichtigt. Auch dieses Faktum kann einfach mittels eines Born- Haber Zyklus (vgl. Abb. 3.13) verstanden werden, da die Summe der Kondensationswärme und der Dissoziationsenergie für die kondensierten Spezies fast identisch gleich ist wie die Chemisorptionsenergie der dissoziativ adsorbierten Spezies im Anfangs- und im Endzustand. Die gute Übereinstimmung der Bindungsenergiedifferenzen in (3.13) zwischen Theorie und Experiment legt es nahe zu vermuten, dass eine vollständige Endzustandsabschirmung in den dissoziativ adsorbierten und in den kondensierten Spezies vorliegt. Für die Rumpfniveau-Bindungsenergien in freien Halogenatomen, die in Gleichungen wie (3.7) benötigt werden, konnten mangels thermodynamischer Daten (insbesondere für Edelgasverbindungen) keine Abschätzungen gemacht werden. Um absolute Werte der Rumpfniveau- Bindungsenergien in adsorbierten Halogenen ausrechnen zu können, wären direkte Messungen in atomaren Spezies wünschenswert.

Im 3. Kapitel wurde eine Reihe von Anwendungen der Rumpfniveau- Spektroskopie zur Analyse der atomaren und der elektronischen Struktur an Metall-, Legierungs-, Halbleiter-Oberflächen und in Adsorbaten vorgestellt. Die Reihe der Anwendungen kann noch weiter fortgesetzt werden.

Die Analyse der  $\Delta_C$  Daten an den Grenzflächen zweier Metalle ist mit Hilfe eines zu Gl. (2.32) äquivalenten Ausdrucks möglich und sollte wertvolle Hinweise über die Bildung der Grenzflächenschicht liefern. Insbesondere erwartet man bei einer kleinen kritischen Bedeckung des Metallsubstrats durch ein fremdes Metall eine Diskontinuität in der Rumpfniveau-Bindungsenergie, die auf einen kommensurabel - inkommensurabel Übergang hindeuten würde. Ähnliche Messungen wurden beim Aufdampfen von Pb auf (polykristallinem) Pd durchgeführt, um das Wachsen der Bleischicht zwischen 0 bis 10 Monolagen zu verfolgen /113/. Anhand von Photoemissionsmessungen wurde hier geschlossen, dass sich oberhalb einer Monolage eine Oberflächenlegierung auszubilden beginnt. Rumpfniveau-Verschiebungen an der Grenzfläche einer  $A_xB_{1-x}$  Metall-Legierung und eines C Metalls sollten - durch eine zu (2.43) analoge Gleichung interpretiert - neue Informationen über das Segregationsverhalten an der Grenzfläche und die lokale Ausbildung einer ternären Legierung liefern.

Im Volumen binärer Metall-Legierungen  $A_xB_{1-x}$  ist die Rumpfniveau-Verschiebung zwischen der Legierung und der reinen Komponente A

$$\Delta_C^{al}(A) = E_B^F(A; A_xB_{1-x}) - E_B^F(A) \quad (4.1)$$

als Funktion der Legierungs-Zusammensetzung untersucht worden /114/. Aus solchen Messungen erhält man neue Informationen über die Bildungswärme von Legierungen und den Nahordnungsparameter.

Eine in Analogie zu (4.1) definierte Rumpfniveau-Verschiebung  $\Delta_C^{al}$  in Hydriden des Metalls A (B = Wasserstoff in (4.1)) hängt stark mit der Lösungswärme von Wasserstoff in A zusammen. Bei der Wasserstoffspeicherung in Legierungen (z.B. in metallischen Gläsern, etc.) sollte die Analyse der  $\Delta_C^{al}$  Daten wertvolle Hinweise über die bevorzugten Absorptionsplätze und die elektronische Struktur des Hydrids liefern.

Analog zu den Oberflächen sollten Rumpfniveau-Verschiebungen an Korngrenzen im polykristallinen Metall auftreten und neue Informationen über ihre atomare Struktur liefern. Beim Studium der Brüchigkeit von Metallen spielt die Belegung der Korngrenzen durch Fremdatome eine wichtige Rolle. Die durch diese Fremdatome induzierte Änderung in der Rumpfniveau-Verschiebung wird durch Gl. (2.32) beschrieben. Deshalb sollte die Rumpfniveau-Spektroskopie imstande sein, die mikroskopischen Ursachen der Brüchigkeit zu untersuchen.

In kleinen Metallaggregaten von wenigen bis einigen hundert Atomen weicht die mittlere Koordinationszahl und die Kohäsivenergie - analog zu den Metalloberflächen - wesentlich von den Volumenwerten ab /115/. Deshalb erwartet man, dass die mittlere Rumpfniveau-Bindungsenergie eine Abhängigkeit von der Aggregatgröße zeigt. Die Rumpfniveau-Bindungsenergie sollte auch zwischen hochdispersen und dichtgepackten Teilchen gleicher Größe unterscheiden. Bei der Auswertung der Rumpfniveau-

Spektren aus kleinen Metallaggregaten ist zu beachten, dass das Bezugsniveau für die Rumpfniveau- Bindungsenergie zwischen  $E_V$  im Grenzfall eines einzigen Atoms und zwischen  $E_F$  in einem sehr grossen Metallaggregat variiert.

Die vielfachen Erfolge der Rumpfniveau- Spektroskopie bei der Untersuchung verschiedener Aspekte der atomaren und elektronischen Struktur an Oberflächen sollten nicht über die prinzipiellen Grenzen der Methode hinwegtäuschen. Von der experimentellen Seite her können - aufgrund einer beschränkten Auflösung und der natürlichen Linienbreite - nur Rumpfniveau-Verschiebungen von mindestens einigen Zehntel eV aufgelöst werden. Prinzipiell erwartet man an Festkörperoberflächen verschiedene koordinierte Atome und damit eine Vielzahl verschiedener Werte für die Rumpfniveau- Bindungsenergie. Von einigen Ausnahmen an geometrisch wohldefinierten Oberflächen abgesehen (vgl. z.B. Abb. 1.1) sind jedoch der Entfaltung des beobachteten Rumpfniveau- Spektrums in die einzelnen Oberflächen-Anteile prinzipielle Grenzen gesetzt, wie auch im Anhang E diskutiert wurde. Der Betrag der Rumpfniveau- Verschiebung kann auch von der Modell- Linienform abhängen, mit welcher die beobachteten Rumpfniveau- Spektren gefittet wurden.

Auch die theoretische Interpretation der Rumpfniveau-Verschiebungen beruht auf vielen Modellannahmen, die einer weiteren Untersuchung bedürfen. An reinen und adsorbatbedeckten Oberflächen hängt die Rumpfniveau- Bindungsenergie von der Valenzelektronen- Konfiguration ( $s \rightleftharpoons d$  Verteilung, etc.) ab. Genaue Daten diesbezüglich kann nur eine selbstkonsistente elektronische Rechnung liefern, sie lassen sich aber oft (insbesondere an nicht bedeckten Übergangsmetalloberflächen) aus der elektronischen Konfiguration im freien Atom und im Metallvolumen abschätzen.

An Halbleiteroberflächen ist der Abschirmmechanismus geladener Verunreinigungen weitgehend unbekannt. Deshalb wurde die Abschirmung der Endzustandsladung im Photoemissionsprozess an solchen Oberflächen parametrisiert. Um die Zuverlässigkeit der vorliegenden Theorie an Oberflächen gemischtvalenter Halbleiter zu überprüfen, wäre eine unabhängige mikroskopische Bestimmung der Abschirmparameter  $S$  wünschenswert.

Um die Rumpfniveau- Bindungsenergien in Adsorbaten nach (2.3) in einer Vielzahl von Systemen zuverlässig abschätzen zu können, sind genaue Kenntnisse insbesondere der lokalen Bindungen und der Ladungsverteilung im Endzustand notwendig. Für eine beschränkte Anzahl adsorbierter Spezies wurde auf diese Weise in selbstkonsistenten Rechnungen an kleinen Metallaggregaten von einigen wenigen Atomen die Rumpfniveau- Bindungsenergie bestimmt /86,87,116/. Es liegen weitere grundsätzliche Überlegungen über die Form der Rumpfniveau- Linien in Abhängigkeit von den atomaren Niveaus und der Hoppingintegrale vor /117/. Im weiteren wurden Bindungs- Energien in adsorbierten Atomen auf Jellium abgeschätzt /118/. Es wäre wünschenswert, eine allgemeingültige elektronische Theorie zur Berechnung der Bindungsenergie auf

Übergangsmetallen unabhängig von der Endzustandsabschirmung zu entwickeln, die eine relativ einfache Analyse beobachteter Rumpfniveau- Spektren erlauben würde.

Im Obigen wurden die Vorteile der Rumpfniveau- Spektroskopie bei Oberflächenstudien geschildert. Diese Methode fügt sich gut in die Reihe der Standardmethoden zur Oberflächenanalyse ein. An Einkristall- Oberflächen, welche eventuell mit einer geordneten Adsorbatschicht bedeckt sind, gibt die niederenergetische Elektronenbeugung (LEED) über die atomare Anordnung Auskunft. Komplementär zu LEED und nicht auf geordnete atomare Strukturen beschränkt ist die Surface Extended X-Ray Fine Structure (SEXAFS) Methode. Weitere Information über die Oberflächegeometrie liefert die hochenergetische Ionenstreuung. Gegenüber LEED ist die Rumpfniveau- Spektroskopie nicht auf Einkristall- Oberflächen beschränkt und liefert - im Gegensatz zu SEXAFS - eine direkte Information über die atomare Anordnung.

Bei Adsorbaten wird die Bindungsenergie zur Oberfläche durch die temperaturprogrammierte Desorptions-Spektroskopie (TPD) untersucht. Weitere Aussagen über die Bindungsart und -Geometrie liefern Schwingungsspektroskopie-Experimente: die Infrarot-spektroskopie (IR), die Elektron- Energie- Verlust- Spektroskopie (EELS) und der oberflächenverstärkte Ramaneffekt (SERS). Im Gegensatz zu TPD wird die Bindung des Adsorbats zum Substrat in der Rumpfniveau- Spektroskopie nicht destruktiv bestimmt und liefert zudem einen Aussage über die elektronische Struktur des Adsorbats.

Photoemissions-Experimente im Ultraviolett- (UPS) und im Röntgenbereich (XPS) liefern eine Aussage über die elektronische Struktur an Oberflächen. Insbesondere wird die Valenz an Oberflächen gemischtvalenter Verbindungen im allgemeinen durch Intensitätsvergleich entsprechender Rumpfniveau- Linien bestimmt. Diese Methode setzt jedoch eine genaue Kenntnis der Austrittstiefe und der Ionisationsmatrixelemente voraus. Aus diesem Grunde scheint die Rumpfniveau- Verschiebungsspektroskopie in diesem Falle eine günstige Methode zu sein, da sie komplementäre Aussagen über die elektronische Struktur an Oberflächen liefert.

Die Auger- Elektron Spektroskopie (AES) wird oft zur Untersuchung der Oberflächenzusammensetzung benützt. Wegen des Zusammenhanges zwischen der Rumpfniveau- Verschiebung und der Oberflächensegregation liefert auch in diesem Falle die Rumpfniveau- Spektroskopie wertvolle Hinweise über die Oberflächenzusammensetzung von Legierungen.

Abschliessend seien die wichtigsten Resultate der vorliegenden Arbeit kurz zusammengefasst. Es wurde eine elektronische Theorie vorgestellt, um Rumpfniveau- Verschiebungen an Metall-, Legierungs-, Halbleiter- Oberflächen und in Adsorbaten zu berechnen. Mit Hilfe dieser Theorie konnten experimentelle Daten in einer Vielzahl oberflächenbezogener Gebiete gedeutet werden. Durch Ausbau dieser Theorie sollte es möglich sein, experimentelle Daten in komplexeren Systemen zu untersuchen. Der Autor hofft, durch diese Arbeit neue Experimente auf dem Gebiet der Oberflächen- Rumpfniveauspektroskopie anzuregen.

## 5. ANHÄNGE

### Anhang A: Abschirmprozesse im Endzustand

Die Entfernung eines Elektrons aus dem Rumpf des Atoms  $Z$  löst intra- und extratomare Relaxationen aus. Um deren Einfluss auf die Bindungsenergie des Photoelektrons zu erfassen, müssen vorerst die verschiedenen Zeitskalen im Photoemissionsprozess diskutiert werden (vgl. dazu J.W. Gadzuk in Ref. /31/). Während die Photoabsorption fast instantan erfolgt ( $T \approx 10^{-17}$  s), ist die elektronische Abschirmung des Lochs um eine Zehnerpotenz langsamer ( $T \approx 10^{-16} \dots 10^{-15}$  s). In Metallen erfolgt diese Abschirmung durch direkten Ladungsübertrag in die Valenzschale, in Isolatoren durch dielektrische Polarisation. In der "equivalent cores" Näherung verlässt das Photoelektron deshalb ein effektives  $(Z+1)$  Atom bzw. ein teilweise abgeschirmtes  $(Z+1)^+$  Ion. Die Auger-Prozesse, bei welchen das Rumpfloch aufgefüllt wird, laufen auf einer noch langsameren Zeitskala ab ( $T \approx 10^{-15}$  s) und beeinflussen die Bindungsenergie des Photoelektrons nicht. (Auf Shake-up und Shake-down Prozesse wird in diesem Zusammenhang nicht, eingegangen.) Wegen der langsamen Phononenzeitskala ( $T \approx 10^{-13}$  s) können atomare Relaxationen aufgrund eines chemisch neuartigen Endzustands völlig vernachlässigt werden (Franck - Condon Prinzip).

Bei der Berechnung der Rumpfniveau-Bindungsenergie an Halbleiter- und Isolatoroberflächen spielt die Abschirmung der Endzustandsladung eine wichtige Rolle. Im Folgenden wird deshalb aufgrund klassischer Argumente die Abschirmung der Ladung  $Q$  an der Oberfläche eines dielektrischen Mediums abgeschätzt /18/.

Eine Ladung, die sich mitten in einer sphärischen Kavität im Volumen des Dielektrikums befindet, wird bekanntlich um den Faktor  $1/\epsilon_\infty$  reduziert.  $\epsilon_\infty$  bezeichnet hier die hochfrequente Dielektrizitätskonstante. Nach dem Satz von Gauss bleibt die abschirmende Polarisationsladung

$$Q_{p,tot} = - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty} Q \quad (A1)$$

an der inneren Oberfläche der Kavität bei deren stetiger Deformation erhalten. In einem Gedankenexperiment wird die obere Halbkugel radial bis ins Unendliche expandiert (Abb. A.1), um die Abschirmung einer Ladung an einer dielektrischen Oberfläche darzustellen.

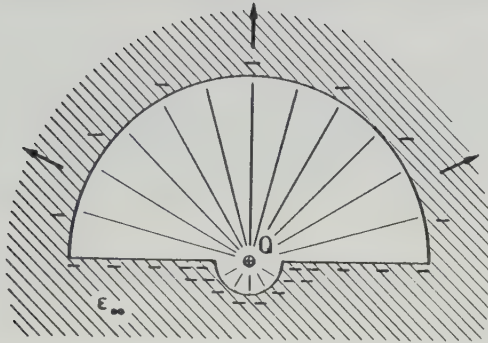


Abb. A.1

Dielektrische Abschirmung einer positiven Ladung  $Q$  an der Oberfläche eines homogenen Dielektrikums mit der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{\infty}$ .

Die Polarisationsladungsdichte ist in der Nähe von  $Q$  am größten und kann im Endzustand durch eine abgeschirmte effektive Ladung  $\delta Q^s$  beschrieben werden, die - mit den Dimensionen der oberen Halbkugel verglichen - punktförmig erscheint.  $\delta Q^s$  induziert seinerseits auf der oberen Halbkugel die Polarisationsladung

$$Q_{p,u} = -\frac{1}{2} \frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty}} \delta Q^s. \quad (A2)$$

Die Polarisationsladung  $Q_{p,e}$  an der Oberfläche und der unteren Halbkugel beträgt

$$Q_{p,e} = Q_{p,tot} - Q_{p,u}. \quad (A3)$$

Andererseits gilt

$$Q_{p,e} = \delta Q^s - Q. \quad (A4)$$

Aus (A3) und (A4) folgt

$$\delta Q^s = \frac{2}{\epsilon_{\infty} + 1} Q. \quad (A5)$$

## Anhang B: Berechnung der Kohäsivenergie in Metallen

Um die Bindungsenergie der Rumpfelektronen nach Gl. (2.3) zu erhalten, muss zuerst die totale Energie des Systems im Anfangs- und Endzustand berechnet werden. Man kann davon ausgehen, dass durch die Photoionisation im Wesentlichen nur das angeregte Atom und seine nächste Umgebung gestört werden. In Gl. (2.3) braucht man also nur die Energieänderung in dieser lokalen Umgebung zu berücksichtigen, da der Beitrag der umgebenden Matrix in der Differenz wegfällt.

Im folgenden seien einige einfache Methoden erwähnt, die sich zur Berechnung von Kohäsivenergien in Metallen und an ihren Oberflächen eignen.

Unter der Annahme einer Hard-Core Repulsion ist die Bindungsenergie des Atoms  $i$  in der Gleichgewichtskonfiguration in einem Metall näherungsweise gegeben durch /119/

$$E_{coh}(i) = - \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{E_F} dE (E - E_0^{i,\alpha}) N_i^{\alpha}(E). \quad (B1)$$

Hier erstreckt sich die Summation über alle partiell besetzten Bänder  $\alpha$ ,  $N_i^{\alpha}(E)$  ist die lokale Zustandsdichte und  $E_0^{i,\alpha}$  das  $\alpha$ -Bandzentrum am Atom  $i$ .  $E_F$  ist die Fermienergie des Systems. Während diese LCAO Formel hauptsächlich dazu benutzt wurde, Kohäsion in Übergangsmetallen zu beschreiben, kann der Formalismus auch auf s-p Metalle angewandt werden /120/, vorausgesetzt, dass auch die zweit- und die drittnächsten Nachbar-Wechselwirkungen bei der Berechnung von  $N_i^{sp}(E)$  berücksichtigt werden.

Diese Formel kann einfach ausgewertet werden, falls für  $N_i(E)$  eine rechteckige Form angenommen wird. Nimmt man weiter der Einfachheit halber nur ein Band an, so ergibt sich

$$E_{coh}(i) = \frac{W_i}{2} n_i \left(1 - \frac{n_i}{L}\right), \quad (B2)$$

wobei  $L = 2(2l+1)$ ,  $l=0,1,\dots$ , die maximale und  $n_i$  die effektive Bandbesetzung bedeutet.  $W_i$  ist die lokale Bandbreite.

Eine noch allgemeinere Formel ergibt sich aus (B1), wenn man berücksichtigt, dass  $E_{coh}(i)$  zu einem Faktor proportional ist, der die Energien skaliert. In diesem Fall, während alle lokalen Besetzungszahlen  $n_i$  und die Bandform konstant bleiben, ist jeder Term in der Summe (B1) proportional zur Bandbreite  $W_i^{\alpha}$ . Je nach der Bandform (rechteckig oder realistischer) ist  $W_i^{\alpha}$  proportional zur Quadratwurzel aus dem zweiten Moment  $M_{2,i}^{\alpha}$  von  $N_i^{\alpha}(E)$ , welches durch

$$M_{2,i}^{\alpha} = \int_{-\infty}^{\infty} dE (E - E_0^{i,\alpha})^2 N_i^{\alpha}(E) \quad (B3)$$

gegeben ist. Im LCAO Formalismus bekommt man /119/

$$M_{2,i}^{\alpha} = \sum_j t_{ij}^{\alpha 2}, \quad (B4)$$

wo  $t_{ij}^{\alpha}$  die interatomaren Hoppingintegrale bezeichnet und wo sich die Summe über alle Nachbarn von i erstreckt. Unterscheidet man weiter die ersten, zweiten, usw. Nachbarn, ergibt sich

$$\begin{aligned} M_{2,i}^{\alpha} &= z_i^1 t_1^{\alpha 2} + z_i^2 t_2^{\alpha 2} + \dots \\ &= t_1^{\alpha 2} (z_i^1 + a z_i^2 + \dots), \end{aligned} \quad (B5)$$

wobei die Grösse in der Klammer die effektive Koordination  $z_i$  bezeichnet. Die Koeffizienten  $a, \dots$  ergeben sich aus der Distanzabhängigkeit der Hoppingintegrale. In der Wolfsberg-Helmholtz Näherung setzt man sie proportional zum Orbitalüberlapp /121/, während sich eine exponentielle Distanzabhängigkeit

$$t^{\alpha}(r) = t^{\alpha}(R_0) e^{-q(r/R_0 - 1)} \quad (B6)$$

als günstiger erwies /122/. Mit  $q = 3$  /123/ erhält man sofort  $a=0.08$  ( $a=0.4$ ) für ein fcc (bcc)-Gitter in Gl.(B5).

Für konstante interatomare Distanzen ist die  $\alpha$ -Bandbreite  $W_i^{\alpha}$  und daher jeder Term in der Summe in (B1) proportional zu  $\sqrt{z_i}$ , falls die lokale elektronische Konfiguration (totale Anzahl und die Verteilung der s-p-d Valenzelektronen) gleich wie im Volumen angenommen wird und die Veränderungen in der Bandform vernachlässigt werden können. Dann gilt

$$E_{coh}(i) = \sqrt{z_i/z_b} E_{coh}(b), \quad (B7)$$

wobei  $b$  die Volumenwerte (bulk) bezeichnet.

Diese zwei Bedingungen scheinen besonders gut bei den späten Übergangsmetall-Elementen zuzutreffen, also bei Ni, Cu, Ag, Au. Dort zeigt sich, dass selbst im Extremfall von Dimeren dieser Elemente die Kohäsivenergie, welche mit Hilfe der Gleichung (B7) unter Verwendung von Volumendaten /33/ bestimmt wurde, innerhalb 5% mit experimentellen Resultaten /80/ übereinstimmt. Die Anwendbarkeit der Gleichung (B7) auf sp-gebunden Metalle wie Pb kann am einfachsten demonstriert werden durch die Übereinstimmung der Atomisationsenergien für  $Pb_2$  (theor. 1.17 eV, exp./124/ 0.84 eV),  $Pb_3$  (theor. 2.47 eV, exp./124/ 2.32 eV) und  $Pb_4$  (theor. 4.04 eV, exp./124/ 4.23 eV), falls der Volumenwert der Kohäsivenergie /80/ von Pb 2.02 eV benutzt wird.

Oft sind kleine Änderungen in  $E_{coh}$  wegen der Relaxation der interatomaren Distanzen von Interesse. In diesem Fall muss die Distanzabhängigkeit des bindenden und des repulsiven Teils von  $E_{coh}$  berücksichtigt werden. Den bindenden Teil erhält man leicht auf ähnliche Weise wie oben, in einem ein-Band Modell. Der repulsive Teil ist gegeben durch ein Born-Mayer Potential mit einer exponentiellen Distanzabhängigkeit, analog zu den Hoppingintegralen, Gl. (B6). Es ergibt sich /125/

$$E_{coh}(i) = \frac{E_{coh}(b)}{(1-q/p)\sqrt{z_b}} \left[ \left( \sum_j e^{-2q(R_j/R_0-1)} \right)^{1/2} - \frac{1}{\sqrt{z_i}} \frac{q}{p} \sum_j e^{-p(R_j/R_0-1)} \right], \quad (B8)$$

wobei  $R_j$  den relaxierten und  $R_0$  den unrelaxierten Nächsten-Nachbar Abstand bezeichnet. Für die Parameter  $p$  und  $q$  wurden in den Übergangsmetallen die Werte  $p \approx 9$  und  $q \approx 3$  vorgeschlagen /123/. Es sei darauf hingewiesen, dass mit Hilfe der Gl. (B8) Relaxationen an niedrigindizierten Übergangsmetall-Oberflächen bestimmt wurden /125/. Es folgt weiter aus Gl. (B8), dass der Gewinn an Bindungsenergie eines Atoms bei einer Oberflächenrelaxation (von typischerweise  $\lesssim 5\%$ ) nur etwa 1% der Kohäsivenergie beträgt. Demzufolge hat die Vernachlässigung einer Oberflächenrelaxation in Gl. (B7) keinen Einfluss auf die Kohäsivenergie.

Ein weiteres Modell, das Aussagen über die Bindungsenergie eines Atoms in verschiedenen Anordnungen liefert, ist das Paarbindungsmodell. Hier wird angenommen, dass die in einer Bindung gespeicherte Energie von der übrigen lokalen Umgebung eines Atoms unabhängig ist. Diese Annahme ist wohl am besten erfüllt bei der ionischen und kovalenten Bindung; sie hat sich jedoch auch an Metalloberflächen als nützlich erwiesen, z.B. bei Studium der Oberflächensegregation /126/. Für die Bindungsenergie des Atoms  $i$  ergibt sich in Analogie zu Gl. (B7)

$$E_{coh}(i) = \frac{z_i}{z_b} E_{coh}(b). \quad (B9)$$

Auch in diesem Modell kann eine exponentielle Distanzabhängigkeit der Bindungsenergien eingeführt werden, welche, in Analogie zu Gl. (B5), zu einer effektiven Koordinationszahl  $z_i$  führt, wobei

$$z_i = z_i^1 + a' z_i^2 + \dots \quad (B10)$$

Für die verschiedenen Kristallstrukturen ergibt sich näherungsweise  $z_{fcc}^1 = 0.3$  und  $a'_{bcc} = 0.6$ .

Anhang C: Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit  
-----  
beim Photoemissionsprozess  
-----

Um aus Linienintensitäten auf die Häufigkeit atomarer Streuzentren zu schliessen, muss die Übergangswahrscheinlichkeit  $W_{if}$  beim Photoemissionsprozess bekannt sein. Im Folgenden wird hierzu skizzenhaft die Beziehung (2.50) hergeleitet und einige wichtige Formeln zur Berechnung des Photoionisationsmatrixelements  $M_{if}$  angegeben (für ausführlichere Darstellungen sei auf die Beiträge von S.T. Manson in Ref./127/, C.S. Fadley in Ref./30/ und A.Liebsch in Ref./128/ verwiesen).

Der Hamiltonoperator für die Wechselwirkung einer elektromagnetischen Welle mit einem Elektron lautet

$$H' = \frac{e}{2mc} \vec{A} \cdot \vec{p}. \quad (C1)$$

Das Vektorpotential  $\vec{A}$ , das die elektromagnetische Welle beschreibt, ist als Coulombgeeicht ( $\nabla \cdot \vec{A} = 0$ ) angenommen. Die Übergangsrate von einem Zustand  $|i\rangle$  der Energie  $E_i$  in einen Zustand  $|f\rangle$  der Energie  $E_f$  ist nach Fermi's Goldener Regel durch

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i,f} |M_{if}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (C2)$$

gegeben. Die Summation erstreckt sich über alle entarteten Anfangs- ( $i$ ) und Endzustände ( $f$ ).  $M_{if}$  bezeichnet das Matrixelement des Übergangs:

$$\begin{aligned} M_{if} &= \langle i | H' | f \rangle \\ &= - \frac{ie\hbar}{2mc} \langle i | \vec{A} \cdot \vec{\nabla} | f \rangle. \end{aligned} \quad (C3)$$

Der differentielle Wirkungsquerschnitt als Funktion von  $E_f$  wird dann

$$\frac{d\sigma}{dE_f} \sim k_f \sum_{i,f} |M_{if}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (C4)$$

wobei der Vorfaktor  $k_f = \sqrt{2mE_f}/\hbar$  zur Normierung der ungebundenen Zustände dient. Es ist interessant zu sehen, dass beim Ersetzen der  $\delta$ -Funktion durch die allgemeinere Spektralfunktion des Lochzustands  $A_L(E_f - E_i - \hbar\omega)$  Gl. (C4) imstande ist, Mehrteilchen-Effekte wie Satelliten und die Lebensdauer-Verbreiterung korrekt zu beschreiben.

In vielen Fällen kann das Matrixelement  $M_{if}$  als konstant angesetzt werden. Dann vereinfacht sich Gl. (C4) zu

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{dE_f} &\sim k_f |M|^2 \sum_i \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \\ &\sim k_f |M|^2 N(E_f - \hbar\omega), \end{aligned} \quad (C5)$$

d.h. der Wirkungsquerschnitt ist proportional zur Zustandsdichte, vgl. Abb. C.1. Diese Näherung ist recht gut im XPS-Bereich erfüllt.

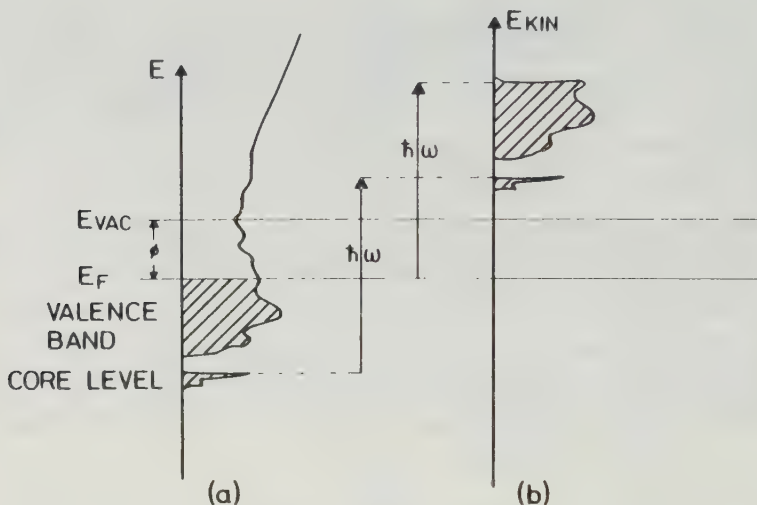


Abb. C.1

Unter Annahme eines konstanten Photoionisations- Matrixelements widerspiegelt sich die elektronische Zustandsdichte der Probe (a) in der kinetischen Verteilung der Photoelektronen (b). (Nach B. Feuerbacher, B. Fitton und R.F. Willis in Ref. /31/).

Um die Grösse des Matrixelements  $M_{if}$  abzuschätzen, beschreibt man das einfallende Photon durch eine ebene Welle

$$\vec{A}(\vec{r}) = \vec{A}_0 \exp(i\vec{k}\vec{r}). \quad (C6)$$

Verglichen mit der Wellenlänge des Photons ( $\lambda \approx 12 \text{ \AA}$  bei  $\hbar\omega = 1 \text{ keV}$ ) sind die Rumpfelektronen lokalisiert und der Exponentialterm in Gl. (C6) kann in guter Näherung durch die Einheitsfunktion ersetzt werden. Im Weiteren muss in Atomen über die elektronischen Streuzentren  $\mu$  summiert werden. In der Dipolnäherung erhält man die als "Dipolgeschwindigkeit" bekannte Form

$$|M_{if}|^2 = C |\langle i | \sum_{\mu} \vec{p}_{\mu} | f \rangle|^2, \quad (C7)$$

mit  $C = (e\hbar A_0)^2 / (2mc)^2$ . Das Problem, Photoionisations- Streu-

querschnitte auszurechnen, reduziert sich hiemit auf die Aufgabe, Anfangs- und Endzustands- Wellenfunktionen zu bestimmen.

Oft ist es von Vorteil, andere Ausdrücke für das Matricelement zu verwenden. Diese können durch Anwenden der Vertauschungsrelationen des Hamiltonoperators  $H = \sum_{\mu} p_{\mu}^2/2m + V(r)$  (wobei  $m$  die Elektronenmasse und  $V$  das Potential bezeichnet) leicht hergeleitet werden. Das Matricelement in der als "Dipol-Länge" bekannten Form lautet

$$|M_{if}|^2 = C \frac{(E_f - E_i)^2}{4} \left| \langle i | \sum_{\mu} \vec{r}_{\mu} | f \rangle \right|^2, \quad (C8)$$

wobei die Energiedifferenz  $E_f - E_i$  gleich ist der Energie  $\hbar\omega$  des absorbierten Photons. Da die Matricelemente nur eine kleine Energieabhängigkeit aufweisen, wird ihre Grösse durch chemische Verschiebungen tiefgebundener Zustände im Wesentlichen nicht beeinflusst. (Diese Voraussetzung gilt jedoch nicht mehr bei denjenigen Rumpfniveaus gemischtvalenter Substanzen, welche dicht an der Fermikante liegen.)

Aus dem Obigen geht hervor, dass - gleiche experimentellen Bedingungen vorausgesetzt und unter Vernachlässigung von Absorptionsvorgängen - relative Linien- Intensitäten nur vom Photoionisations- Streuquerschnitt und von der relativen Häufigkeit der Atome abhängen, derer Elektronen (wegen der geringen Austrittstiefe) zum Spektrum beitragen. Insbesondere ist an Oberflächen reiner Substanzen mit verschiedenen geometrisch inäquivalenten Atomen die Linienintensität der relativen Häufigkeit der jeweiligen Atome proportional.

## Anhang D: Übersicht über die experimentellen Methoden

---

Bedingt durch die erreichbaren Laborlichtquellen, hat man die Photoelektronen-Spektroskopie historisch etwas willkürlich in zwei Bereiche eingeteilt. Im Ultraviolett-Bereich (UPS: Ultraviolett Photoelectron Spectroscopy) werden Gasentladungslampen eingesetzt, die je nach Betriebsbedingungen kontinuierliche oder diskrete Linienspektren liefern. Als typisches Beispiel seien hier die He-Entladungslampen genannt (He I:  $\hbar\omega = 21.22$  eV, He II:  $\hbar\omega = 40.82$  eV). Für die Untersuchung der Rumpfniveaus sind die im UPS-Bereich verfügbaren Energien ( $\hbar\omega \lesssim 41$  eV) jedoch meist zu klein. Im Röntgenbereich (XPS: X-Ray Photoemission Spectroscopy;  $\hbar\omega \gtrsim 1250$  eV) werden charakteristische Linien von Röntgenröhren ausgenutzt. Sehr oft benutzt man die  $K_{\alpha}$ -Linien von Mg ( $\hbar\omega = 1253.6$  eV) und von Al ( $\hbar\omega = 1486.6$  eV). Der schematische Aufbau eines XPS-Experiments mit Röntgenquelle, Probe und Analysator ist in Abb. D.1 angegeben. Für eine ausführlichere Beschreibung der Linienspektren häufig benutzter Photonenquellen (Photonenenergie, Intensität und Linienbreiten) sei auf den Übersichtsartikel von M. Cardona und L. Ley in Ref. /127/ verwiesen.

Die Kluft zwischen XPS- und UPS-Photoenergien wurde vor einigen Jahren durch die konsequente Anwendung der Synchrotron-Strahlung in der Grundlagenforschung geschlossen. Diese Strahlung entsteht in modernen Beschleunigern, wenn die sich mit relativistischer Geschwindigkeit bewegendenden geladenen Teilchen (z.B. Elektronen) im Magnetfeld zentripetal beschleunigt werden (Abb. D.2).

Das kontinuierliche Synchrotron-Spektrum reicht vom Infrarot bis zur harten Röntgenstrahlung. Ein Vorzug für die Oberflächenanwendungen ist die hohe Kollimation des Strahls und Tauglichkeit für Ultrahochvakuumbedingungen (UHV). Ein Vergleich der Intensitäten von Gasentladungslampen und der Synchrotronstrahlung ist schematisch in Abb. D.3 angegeben.

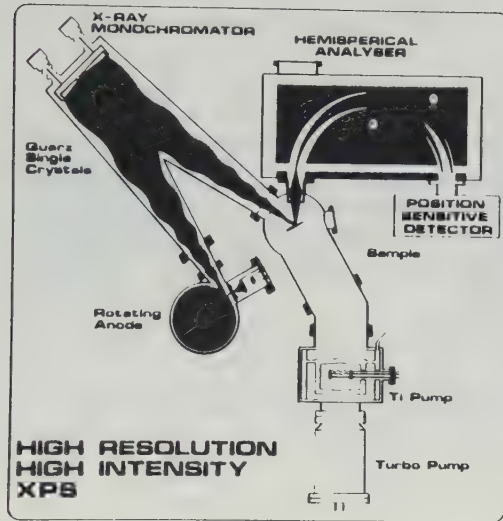


Abb. D.1

Schematischer Aufbau eines XPS-Experiments mit Röntgenquelle, Probe (in einer evakuierten Kammer) und Elektronen-Energieanalysator.

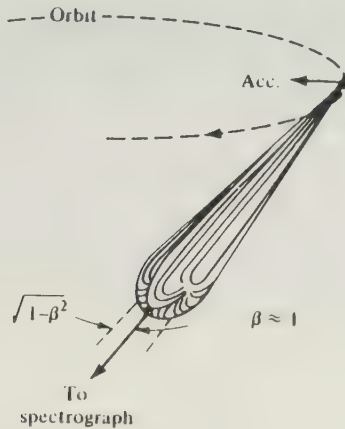


Abb. D.2

Winkelverteilung der Synchrotronstrahlung eines relativistischen Elektrons, welches sich mit der Geschwindigkeit  $\beta c$  auf einer Kreisbahn bewegt. Der Lichtkegel weist in die momentane Bewegungsrichtung des Elektrons (nach Ref. /129/).

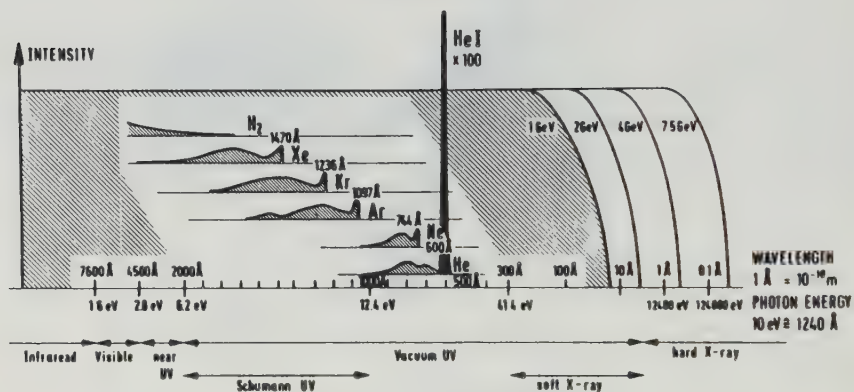


Abb. D.3

Schematischer Vergleich des Emissionsspektrums eines grossen Synchrotrons (z.B. DESY) mit denjenigen der klassischen Entladungslampen. Die relativen Intensitätsverhältnisse stimmen näherungsweise überein (nach Ref. /130/).

Zum Nachweis der kinetischen Energie der Photoelektronen verwendet man Zylinderspiegel-Analysatoren und bei winkelabhängigen Messungen hemisphärische Elektronen-Energie Analysatoren (s. auch Abb. D.2). Die Auflösung bei modernen Geräten beträgt  $\Delta E_{kin} / E_{kin} \approx 0.01\%$ . Dies entspricht einer Bindungsenergie-Auflösung von  $\approx 0.1$  eV im XPS-Bereich.

## Anhang E: Auswertung und Zuverlässigkeit der Daten

-----

Die Aufgabe, Rumpfniveau-Verschiebungen an Oberflächen nachzuweisen, stellt hohe Anforderungen an das Experiment. Die beobachteten Linienbreiten müssen kleiner sein als die Niveau-Verschiebung von oft nur einigen Zehntel eV. Die apparativen Vorbedingungen dafür sind ein hohes Auflösungsvermögen und eine genügende Oberflächenempfindlichkeit. Die Untersuchung von langlebigen Rumpfniveaus (natürliche Linienbreite idealerweise kleiner als 0.5 eV) erleichtert weiter die Unterscheidung der Oberflächen- und Volumenpeaks.

Ein experimentell beobachtetes Rumpfniveau-Spektrum besteht aus einer Überlagerung verschiedener Peaks. Um aus diesem Spektrum die Bindungsenergien und die relativen Intensitäten der Peaks ausrechnen zu können, muss man auf die Linienform näher eingehen. Die wichtigsten Eigenschaften sind die folgenden: (1) Jeder Peak weist einen Schwanz in Richtung kleinerer Bindungsenergie auf, welcher zusätzlich strukturiert sein kann. (2) Alle Peaks sind einem Sekundärelektronen-Hintergrund von Peaks höherer kinetischer Energie superponiert. (3) Die grundsätzliche Form der Rumpfniveau-Linien ist eine Faltung verschiedener intrinsischer und apparativ bedingter Faktoren. Die wichtigsten inhärenten Quellen der Linienverbreiterung sind die beschränkte Rumpffloch-Lebensdauer, verschiedene mögliche Endzustände, welche sich z.B. in einer Multiplett-Aufspaltung, Vibrations-Verbreiterung und in Multielektroneneffekten manifestieren, weiter eine Doppler-Verbreiterung in Gasen und nicht auflösbare chemisch verschobene Peaks. Die wichtigsten apparativen Faktoren sind die Linienform der anregenden Röntgenstrahlung, welche bei nicht monochromatischen Quellen eventuell Satelliten aufweisen kann, weiter die Linienform des Elektronen-Spektrometers und zusätzliche Effekte aufgrund ungleichmässiger Aufladung der Probe.

Aufgrund der Komplexität der beteiligten Effekte muss man schliessen, dass es keine universelle Linienform gibt. Die meisten Spektren werden stattdessen mit einer - dem Problem angepassten - Modell-Linienform gefittet. Dieses Vorgehen sei am Beispiel der  $4f7/2$  Linie an  $W(111)/6$ /(Photoemissions-Spektrum s. auch Abb. 1.2) in Abb. E.1 demonstriert. Die ausgezeichnete Auflösung verdankt man der verwendeten Synchrotron-Strahlung; bei höheren Photonenenergien wird die Auflösung schlechter.

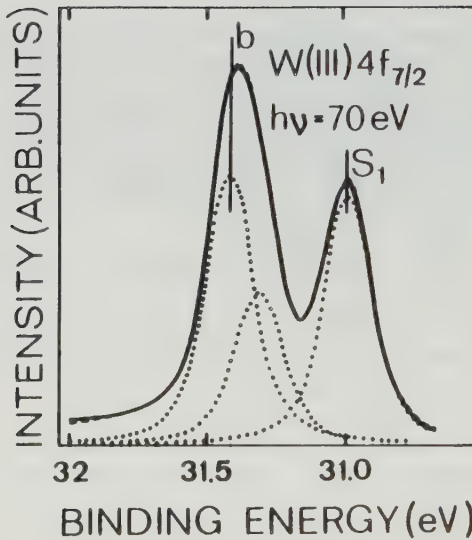


Abb. E.1

4f<sub>7/2</sub> Rumpfniveau-Photoemissionsspektrum von W(III) nach der Subtraktion des Hintergrunds (ausgezogene Linie). Punktierte Linien zeigen die Zerlegung in Doniach-Šunjić - Linien, gefaltet mit der apparativen Auflösung. Das Resultat der Fitprozedur (gestrichelt) stimmt sehr gut mit dem gemessenen Spektrum überein (nach Ref. /6/).

Die einfachsten Linienformen, welche in Fitprogrammen benutzt werden, haben Gauss- oder Lorentzform. Die Genauigkeit der entsprechenden Fitresultate scheint für die meisten Systeme ausreichend /131/. Eine theoretische Untersuchung von Doniach und Šunjić /132/ ergibt, dass sich die Form von Rumpfniveau-Linien am besten durch die Faltung einer  $1/E^{1-\alpha}$  und einer Lorentzfunktion mit der Halbwertsbreite  $\gamma$  beschreiben lässt, als

$$f(E) = \frac{\Gamma(1-\alpha) \cos(\pi\alpha/2) + (1-\alpha) \arctg(E/\gamma)}{(E^2 + \gamma^2)^{(1-\alpha)/2}}, \quad (E1)$$

wo  $\Gamma$  die Gamma-Funktion bedeutet. Diese asymmetrische Linienform (s. Abb. E.2) weist eine erstaunliche Ähnlichkeit auf mit den Rumpfniveau-Spektren der Metalle.

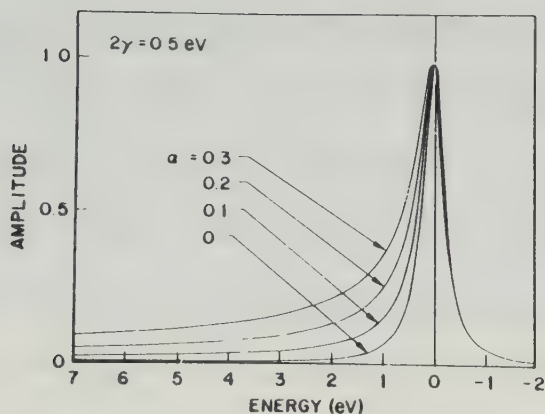


Abb. E.2

Die Doniach-Janjic Linienform mit einer Lorentzverbreiterung zur Beschreibung der endlichen Lebensdauer (nach G.K. Wertheim und P.H. Citrin in Ref. /127/).

Beim Fitten ist in denjenigen Fällen besonder Vorsicht geboten, wo ein vom blossen Auge nicht aufgespaltener Peak verschiedene Komponenten enthält (s. auch Peak b in Abb. E.1). Das Ergebnis der Fitprozedur sind die Bindungsenergien und die Intensitäten der Rumpfniveau-Linien. Bei gasförmigen Proben wird gewöhnlich das Vakuumniveau  $E_v$ , bei festen und flüssige Proben ihre Fermienergie  $E_f$  als Bezugsniveau gewählt. Weiter kann aus den berechneten Intensitäten und den bekannten Streuquerschnitten die chemische Zusammensetzung abgeschätzt werden.

---

## 6. LITERATURVERZEICHNIS

---

- 1 J.H. Sinfelt, Rev. Mod. Phys. 51(1979)569; G.A. Somorjai, Surf. Sci. 89(1979)496; V. Ponec, Surf. Sci. 80(1979)352.
- 2 J.P. Bibérian und G.A. Somorjai, J. Vac. Sci. Technol. 16 (1979)2073.
- 3 M. Strongin, M. El Batanouny und M. Pick, Phys. Rev. B 22(1980)3126.
- 4 P.H.Citrin, G.K.Wertheim und Y.Baer, Phys.Rev.Lett. 41(1978) 1425.
- 5 T.M. Duc, C. Guillot, Y. Lasailly, J. Lecante, Y. Jugnet und J.C. Ventrine, Phys. Rev. Lett. 43(1979)789.
- 6 J.F.van der Veen, P.Heimann, F.J.Himpsel und D.E.Eastman, Sol.State.Comm. 37(1981)555.
- 7 J.F. van der Veen, D.E. Eastman, A.M. Bradshaw und S. Holloway, Sol. State Comm. 39(1981)1301.
- 8 J.F.van der Veen, F.J.Himpsel und D.E.Eastman, Phys. Rev. Lett. 44(1980)189.
- 9 D.E.Eastman, T.-C.Chiang, P.Heimann und F.J.Himpsel, Phys. Rev.Lett. 45(1980)656.
- 10 B.Reihl, F.Holtzberg, G.Hollinger, G.Kaendl, N.Mårtensson und R.A.Pollak, Proc. of the International Conference on Valence Instabilities, Zurich (1982).
- 11 C.R. Brundle, J.Vac.Sci.Technol. 13(1976)301.
- 12 A.R.Williams und N.D.Lang, Phys.Rev.Lett. 40(1978)954.
- 13 T. Koopmans, Physica 1(1933)104.
- 14 H.W.B. Skinner, Proc.Roy.Soc.(London) A135(1932)84.
- 15 K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedmann, P.F. Heiden, K.Kamrin, U. Gelius, I. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne und Y. Baer: ESCA Applied to Free Molecules, North-Holland, Amsterdam 1969.
- 16 B.Johansson und N.Mårtensson, Phys. Rev. B 21(1980)4427.
- 17 A.Rosengren und B.Johansson, Phys. Rev. B 22(1980)3706.
- 18 H.J. Brocksch, D. Tománek und K.H. Bennemann, Phys. Rev. B 27(1983)7313.

- 19 H.J. Brocksch, D. Tománek und K.H. Bennemann, in: Valence Instabilities, Hrsg. P.Wachter und H.Boppert (North-Holland, Amsterdam, 1982).
- 20 H.J. Brocksch, D. Tománek und K.H. Bennemann, Phys. Rev. B 25(1982)7102.
- 21 R.E. Watson, M.L. Perlman, J.W. Davenport und T.K.Sham, Solid State Commun. 41(1982)151.
- 22 Im Falle eines einzigen Bandes gibt  $0.5 \cdot N(N-1) \cdot U$  die Wechselwirkung der einzelnen Elektronen im Atom an, während der entsprechende Term im Falle eines Bandes  $0.5 \cdot N \cdot (N/N^0)(N^0-1) \cdot U$  die Wechselwirkung der Niveaus der mittleren Besetzung  $N/N^0$  beschreibt. Die Differenz dieser Terme gibt näherungsweise den Coulombbeitrag zur Kohäsivenergie an. Vgl. auch A.M. Olés, Phys. Rev. B 23(1981)271; J. Friedel und C.M. Sayers, J. Phys. (Paris) 38(1977)697.
- 23 M. Erbudak, P. Kalt, L. Schlapbach und K.H. Bennemann, Surf. Sci. 126(1983)101.
- 24 A.R. Miedema et al., Calphad 1(1977)341.
- 25 V. Kumar, D. Tománek und K.H. Bennemann, Sol. State Comm. 39(1981)987.
- 26 A. Rosengren und B. Johansson, Phys. Rev. B 23(1981)3852.
- 27 V. Kumar, Surf. Sci. 34(1979)L231; V. Kumar, Phys. Rev. B 21(1981)3756, und darin zitierte Verweise.
- 28 D. Tománek, S. Mukherjee, V. Kumar und K.H. Bennemann, Surf. Sci. 114(1982)11.
- 29 M. Grunze, C.R. Brundle und D. Tománek, Surf. Sci. 119(1982)133.
- 30 Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications, Bd. 1, Hrsg. C.R. Brundle und A.D. Baker, Academic Press, London (1978).
- 31 Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces, Hrsg. B.Feuerbacher, B.Fitton und R.F.Willis, John Wiley and Sons Verlag, New York, (1978).
- 32 D. Tománek, V. Kumar, S. Holloway und K.H. Bennemann, Solid State Comm. 41(1982)273.
- 33 R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelly und D.D. Wagman, Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements, American Society of Metals, Ohio(1973).

- 34 M.A. van Hove, R.J. Köstner, P.C. Stair, J.P. Bibérian, L.L. Kesmodel, I. Bartoš und G.A. Somorjai, Surf. Sci. 103(1981)189.
- 35 D.A. King und G. Thomas, Surf. Sci. 92(1980)201, M.K. Debe und D.A. King, Surf. Sci. 81(1979)193.
- 36 J.F. van der Veen, F.J. Himpsel und D.E. Eastman, Sol. State Comm. 40(1981)57.
- 37 K. Christmann und G. Ertl, Z. Naturforsch. 28a(1973)1144.
- 38 D.G. Fedak und N.A. Gjostein, Acta Met. 15(1966)827.
- 39 H.P. Bonzel und R. Ku, J. Vac. Sci. Technol. 9(1972)663.
- 40 C.M. Chan, M.A. van Hove, W.H. Weinberg und E.D. Williams, Surf. Sci. 91(1980)444, und darin zitierte Verweise.
- 41 H.P. Bonzel und S. Ferrer, Surf. Sci. 118(1982)1263.
- 42 D. Tománek, eingereicht zur Publikation.
- 43 R.C. Baetzold, G. Apai, E. Shustorovich und R. Jäger, Phys. Rev. B 26(1982)4022.
- 44 I. Toyoshima und G.A. Somorjai, Catal. Rev. Sci. Eng. 19(1979)105.
- 45 J.P. Muscat, private Mitteilung und Vortrag an der ECOSS 4, Münster (1981).
- 46 J.F. van der Veen, private Mitteilung.
- 47 G. Kaindl, B. Reihl, D.E. Eastman, R.A. Pollak, N. Mårtensson, B. Barbara, I. Penney und I.S. Plaskett, Solid State Commun. 41(1982)157.
- 48 A.C. Switendick in: Proc. of the 10th Rare Earth Research Conference, Hrgg. C.J. Kevane und T. Moeller, Carefree, Arizona, 1973, (U.S. GPO, Washington, D.C., 1973), p. 235.
- 49 J.F. Herbst, R.E. Watson und J.W. Wilkins, Phys. Rev. B 13 (1976)1439; 17(1978)3089.
- 50 S. Hufner und G.K. Wertheim, Phys. Rev. B 7(1973)5086; J.K. Lang, Y. Baer und P.A. Cox, J. Phys. F 11(1981)121.
- 51 R.C. Kittler und L.M. Falicov, Phys. Rev. B 18(1978)2506.
- 52 J. Friedel, Physica (Utrecht)B-C 109-110(1982)1421.
- 53 S.H.M. Brongersma, M.J. Spaarnay und I.M. Buck, Surf. Sci. 71(1978)657.

- 54 B.J. Wood und H. Wise, Surf. Sci. 52(1975)151.
- 55 G. Apai, R.C. Baetzold und E. Shustorovich, Surf. Sci. 116 (1982)1191.
- 56 M.L. Shek, P.M. Stefan, C. Binns, I. Lindau und W.E. Spicer, Surf. Sci. 115(1982)181.
- 57 G. Kaindl, C. Laubschat, B. Reihl, R.A. Pollak, N. Mårtensson, F. Holtzberg und D.E. Eastman, Phys. Rev. B 26(1982)1713; und in Valence Instabilities, Hrsg. P. Wachter und H. Boppart (North-Holland, Amsterdam, 1982).
- 58 R. Suryanarayanan, G. Güntherodt, J.L. Freeouf und F. Holtzberg, Phys. Rev. B 12(1975)4215; E. Bucher, K. Andres, F.J. diSalvo, J.P. Maita, A.C. Gossard, A.S. Cooper und G.W. Hull, Jr., Phys. Rev. B 11(1975)500.
- 59 R.E. Watson, J.W. Davenport, M.L. Perlman und I.K. Sham, Phys. Rev. B 24(1981)1791, und darin zitierte Verweise.
- 60 H.R. Ott, B. Lüthi, und P.S. Wang, in Valence Instabilities and Related Narrow-Band Phenomena, Hrsg. R.D. Parks (Plenum, New York, 1977), p. 289.
- 61 B. Batlogg, E. Kaldia und H.R. Ott, Phys. Lett. 62A(1977)270; G.K. Wertheim, W. Eib, E. Kaldia und M. Campagna, Phys. Rev. B 22(1980)6240, und darin zitierte Verweise.
- 62 N. Mårtensson, B. Reihl, R.A. Pollak, F. Holtzberg, G. Kaindl und D.E. Eastman, Phys. Rev. B 26(1982)648.
- 63 B. Batlogg, Phys. Rev. B 23(1981)1827.
- 64 H. Boppart, A. Treindl und P. Wachter, in Valence Fluctuations in Solids, Hrsg. I.M. Falicov, W. Hanke und M.P. Maple (North-Holland, Amsterdam, 1981); B. Batlogg, H.R. Ott, E. Kaldia, W. Thöni und P. Wachter, Phys. Rev. B 19(1979)247.
- 65 B. Reihl, F. Holtzberg, G. Hollinger, G. Kaindl, N. Mårtensson und R.A. Pollak, in Valence Instabilities, Hrsg. P. Wachter und H. Boppart (North-Holland, Amsterdam, 1982), und private Mitteilung.
- 66 L.J. Tao und F. Holtzberg, Phys. Rev. B 11(1975)3842.
- 67 F. Brouers, O.L.T. de Menezes und K.H. Bennemann, Phys. Lett. 70A(1979)359; G. Cröcelius und G.K. Wertheim, J. Magn. Magn. Mat. 15(1980)1074; M.G. Mason, S.T. Lee, G. Apai, R.F. Davis, D.A. Shirley, A. Franciosi und J.H. Weaver, Phys. Rev. Lett. 47(1981)730.
- 68 W. Gudat, M. Campagna, R. Rosei, J.H. Weaver, W. Eberhardt, F. Hulliger und E. Kaldia, J. Appl. Phys. 52(1981)2133.

- 69 J.K. Lang und Y. Baer, Solid State Commun. 31(1979)945.
- 70 B. Johansson, Phys. Rev. B 19(1979)6615.
- 71 T. Penney, R.L. Melcher, F. Holtzberg und G. Güntherodt, in: Magnetism and Magnetic Materials, 1975 (Philadelphia), Proc. of the 21st Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Philadelphia, Hrsg. J.J. Becker und G.H. Lander (American Institute of Physics, New York, 1976), p. 392.
- 72 H. Bilz, G. Güntherodt, W. Klepmann und W. Kress, Phys. Rev. Lett. 43(1979)1998.
- 73 N.D. Lang und W. Kohn, Phys. Rev. B 7(1973)3541.
- 74 U. Gelius, J. Electron Spectrosc. Related Phenomena 5(1974)985.
- 75 G. Ertl, Catalysis Rev. Sci. Eng. 21(1980)201.
- 76 M. Grunze, F. Bozso, G. Ertl und M. Weiss, Appl. Surf. Sci. 1(1978)241.
- 77 L.D. Schmidt, in: Topics in Applied Physics, Hrsg. R. Gomer, Bd. 4 (Springer, Berlin, 1975), p. 78.
- 78 P.W. Tamm und L.D. Schmidt, Surf. Sci. 26(1971)286.
- 79 T. Engel, H. Niehus und E. Bauer, Surf. Sci. 52(1975)237.
- 80 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 55th ed. (The Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio, 1974).
- 81 D'Ans Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Vol. 1 (Springer, Berlin, 1967).
- 82 R.I. Masel, E. Umbach, J.C. Fuggle und D. Menzel, Surf. Sci. 79(1979)26.
- 83 C. Benndorf, C. Nöbl, M. Rüsenberg und F. Thieme, Surf. Sci. 111(1981)87.
- 84 B.W. William und R.F. Porter, J. Chem. Phys. 73(1980)5598.
- 85 C.R. Brundle, M. Grunze und D.A. King, in Vorbereitung.
- 86 P.S. Bagus, K. Hermann und M. Seel, J. Vac. Sci. Technol. 18(1981)435.
- 87 P.S. Bagus und K. Hermann, in Vorbereitung.
- 88 D. Tománek, P.A. Dowben und M. Grunze, Surf. Sci. 126(1983)112.
- 89 K. Siegbahn, J. Electron Spectrosc. 5(1974)3.

- 90 P.R. Norton, J.W. Goodale und E.B. Selkirk, Surf. Sci. 83(1979)189.
- 91 R.J. Gorte, L.D. Schmidt und J.L. Gland, Surf. Sci. 109(1981)367.
- 92 M.A. Barteau, E.I. Ko und R.J. Madix, Surf. Sci. 102(1981)99.
- 93 H.P. Bonzel und G. Pirug, Surf. Sci. 62(1977)45.
- 94 H. Conrad, Doktorarbeit, Technische Universität München (1976).
- 95 H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers und E.E. Latta, Surf. Sci. 65 (1977)235.
- 96 R.J. Baird, R.C. Ku und P. Wynblatt, Surf. Sci. 97(1980)346.
- 97 H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers und E.E. Latta, Surf. Sci. 57(1976)475.
- 98 H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers und E.E. Latta, Surf. Sci. 50(1975)296.
- 99 Y. Jugnet, J.C. Bertolini, J. Massardier, B. Tardy, Tran Minh Duc und J.C. Vadrine, Surf. Sci. 107(1981)1320.
- 100 D.G. Castner und G.A. Somorjai, Surf. Sci. 83(1979)60.
- 101 E. Umbach, Doktorarbeit, Technische Universität München (1980).
- 102 P.A. Dowben, M. Grunze und D. Tománek, in: Proc. Nordic Conference on Surface Science, Tampere, 1982, Physica Scripta (in Druck).
- 103 Bei hohen Bedeckungen entsprechen die Daten für  $E_{chem}$  der Kondensationswärme.
- 104 R.A. Pierotti und G.D. Halsey, J. Phys. Chem. 63(1959)680.
- 105 P.A. Dowben, Doktorarbeit, Universität Cambridge (1981).
- 106 M. Grade, W. Rosinger und P.A. Dowben, private Mitteilung.
- 107 A.R. Miedema und B.E. Nieuwenhuys, Surf. Sci. 104(1981)491.
- 108 Im Pt- Metall ist das d- Band nicht voll und man erwartet eine  $s \rightleftharpoons d$  Umverteilung an der Oberfläche. Diese Umverteilung findet in Au aufgrund dessen voller d- Schale nicht statt.
- 109 D. Kumar, A. Mookerjee und V. Kumar, J. Phys. F 6(1976)725.
- 110 D. Tománek und K.H. Bennemann, Surf. Sci. 127(1983)1111.

- 111 N.K. Ray und A.B. Anderson, Surf. Sci. 119(1982)35,  
und darin zitierte Verweise.
- 112 D.B. Adams, J. Electron Spectrosc. 9(1976)251, und darin  
zitierte Verweise.
- 113 D. Chadwick und M.A. Karolewski, Surf. Sci. 126(1983)41.
- 114 B.H. Verbeek, Solid State Commun. 44(1982)951; P. Delhafen,  
J. Phys. F: Metal Phys. 11(1981)L41.
- 115 D. Tománek, S. Mukherjee und K.H. Bennemann, Phys. Rev. B  
28(1983).
- 116 S.H. Lamson und R.P. Messmer, Phys. Rev. B 25(1982)7209.
- 117 K. Schönhammer und O. Gunnarsson, Solid State Commun.  
23(1977)691.
- 118 N.D. Lang und A.R. Williams, Phys. Rev. B 16(1977)2408.
- 119 J. Friedel in: The Physics of Metals, I. Electrons, Hrsg.  
J.M. Ziman, Cambridge University Press (1969).
- 120 W.Y. Ching und J. Callaway, Phys. Rev. B 11(1975)1324.
- 121 M. Wolfsberg und L. Helmholtz, J. Chem. Phys. 20(1952)837.
- 122 K.C. Pandey und J.C. Phillips, Phys. Rev. Lett.  
32(1974)1433.
- 123 F. Ducastelle, J. Phys.(Paris) 31(1970)1055.
- 124 K.A. Gingerich, D.L. Cocke and F. Miller, J. Chem. Phys.  
64(4027)1976.
- 125 R.P. Gupta, Phys. Rev. B 23(1981)6265.
- 126 F.L. Williams und D. Nason, Surf. Sci. 45(1974)377.
- 127 Photoemission in Solids I, Hrsg. M.Cardona und L.Ley,  
Topics in Applied Physics, Bd. 26, Springer-Verlag, Berlin  
(1978).
- 128 Elektronenspektroskopische Methoden an Festkörpern und  
Oberflächen, Ferienkurs der KFA Jülich, Bd. 1, Hrsg.  
M. Campagna, KFA Jülich (1980).
- 129 D.H. Tomboulion und P.L. Hartman, Phys. Rev. 102(1956)1423.
- 130 E.E. Koch, Proc. 8th All Union Conf. High Energy Phys., Ere-  
van, (1975); Vol. 2, Erewan (1976), p. 502.
- 131 C.S. Fadley und D.A. Shirley, Phys. Rev. A 2(1970)1109.
- 132 S. Doniach und M. Šunjić, J. Phys. C: Solid State Phys.  
3(1970)285.



